

**Über die Einwirkung von Alkaliboranaten auf Schwefel
und Schwefel-Verbindungen und über
nucleophile Substitutionsreaktionen
an Schwefel-Stickstoff-Verbindungen**

Gerhard Mikulaschek

1961

Über die Einwirkung von Alkaliboranaten auf Schwefel
und Schwefel-Verbindungen und über nucleophile Substitutionsreaktionen
an Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Gerhard Mikulaschek

aus

Sternberg/Sudeten

1961



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 6. 61

Dem Andenken meiner Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1959 bis Dezember 1960 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.Dr.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich für seine grosszügige Unterstützung und hilfsbereite Förderung herzlich danken.

Für die Einführung in das bearbeitete Gebiet und das stete Interesse an dieser Arbeit schulde ich Herrn Dr. H. Nöth herzlichen Dank.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Einführung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
I. <u>Reaktion der Alkaliborane mit Schwefel und Schwefel-Chlor-Verbindungen</u>	5
1. Reaktion der Alkaliborane mit Schwefel	5
a) Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel	5
α) Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel in Äther; die Verbindungen $\text{Li}(\text{HSBH}_3)$ und $\text{Li}(\text{S}_2\text{B}_3\text{H}_6)$	5
β) Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel ohne Lösungsmittel	9
b) Reaktion von Natrium- und Kaliumboranat mit Schwefel; die Verbindungen NaBS_2 und KBS_2	10
2. Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel-Chlor-Verbindungen	11
a) Reaktion von Lithiumboranat mit Chlorsulfanen	11
α) Reaktion von Lithiumboranat mit Dichlor-disulfan S_2Cl_2	11
β) Reaktion von Lithiumboranat mit Methyl-chlor-sulfan MeSCl	13
γ) Reaktion von Lithiumboranat mit Dimethylamino-chlor- sulfan Me_2NSCl	14
b) Reaktion von Lithiumboranat mit Thionyl- und Sulfuryl- chlorid	15
α) Reaktion von Lithiumboranat mit Thionylchlorid SOCl_2 ..	15
β) Reaktion von Lithiumboranat mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 ..	17
II. <u>Reaktion von Borchlorid und Trimethylbor mit Schwefel</u>	18
1. Reaktion von Borchlorid mit Schwefel	18
2. Reaktion von Trimethylbor mit Schwefel	18
III. <u>Reaktion von Borchlorid mit Schwefel-Chlor-Verbindungen und mit Dimethylamino-sulfanen</u>	20
1. Reaktion von Borchlorid mit Dichlor-sulfan SCl_2	20
2. Reaktion von Borchlorid mit Schwefeltetrachlorid SCl_4	20
3. Reaktion von Borchlorid mit Methyl-chlor-sulfan MeSCl ; das Addukt $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$	21

4. Reaktion von Borchlorid mit Dimethyl-disulfan Me_2S_2 ; das Addukt $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$ und seine thermische Zersetzung . . .	22
5. Reaktion von Borchlorid mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R_2NSMe	22
a) Darstellung und allgemeine Eigenschaften der Verbindungen Me_2NSMe und $\text{Ät}_2\text{NSMe}$	22
b) Reaktion von Borchlorid mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R_2NSMe	24
6. Reaktion von Borchlorid mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	25
IV. <u>Reaktion von Dipropyl- und Dibutylborchlorid mit Dimethyl- amino-Schwefel-Verbindungen</u>	25
1. Reaktion von Dialkylborchloriden R_2BCl mit Bis(dimethyl- amino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	25
2. Reaktion von Dipropylborchlorid Pr_2BCl mit Tetramethyl- thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	26
3. Reaktion von Dipropylborchlorid Pr_2BCl mit Tetramethyl- sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	26
V. <u>Reaktion von Borfluorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbin- dungen</u>	27
1. Reaktion von Borfluorid mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$; das "Addukt" $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BF}_3$	28
a) Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im HV	28
b) Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Petroläther	28
α) Das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ und seine Eigenschaften . .	28
β) Struktur der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$	29
2. Reaktion von Borfluorid mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$; das "Addukt" $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1,5 \text{BF}_3$	31
3. Reaktion von Borfluorid mit Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$; das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$	31
4. Deutung der Reaktionen von Borfluorid mit Schwefel-Stickstoff- Verbindungen	32
VI. <u>Reaktion von Trimethylbor und Triphenylbor mit Bis(dimethyl- amino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$</u>	34
1. Reaktion von Trimethylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	34

2. Reaktion von Triphenylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan (Me ₂ N) ₂ S	35
3. Darstellung der Verbindungen (Me ₂ N) ₂ S·X ₂	36
a) Die Verbindung (Me ₂ N) ₂ S·Br ₂	36
b) Die Verbindung (Me ₂ N) ₂ S·Cl ₂	37
4. Reaktion von [(Me ₂ N) ₂ SBr] ⁺ Br ⁻ mit NaBPh ₄ ; die Verbindung (Me ₂ N) ₂ S·BPh ₃	37
<u>VII. Reaktion von Diboran mit Dimethylamino-Schwefel-Verbin-</u> <u>dungen</u>	38
1. Reaktion von Diboran mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R ₂ NSMe	38
a) Reaktion von Diboran mit Dimethylamino-methyl-sulfan Me ₂ NSMe; das Addukt Me ₂ NSMe·BH ₃ und seine thermische Zersetzung	38
b) Reaktion von Diboran mit Diäthylamino-methyl-sulfan Ät ₂ NSMe	39
α) Die Verbindungen Ät ₂ NSMe·BH ₃ und Ät ₂ NH·BH ₂ SMe .	39
β) Thermische Zersetzung von Ät ₂ NH·BH ₂ SMe; die Verbindung Ät ₂ NBHSMe	40
2. Reaktion von Diboran mit Bis(dimethylamino)-sulfan (Me ₂ N) ₂ S	42
a) Umsetzung ohne Lösungsmittel	42
b) Umsetzung in Äther	42
α) Darstellung und Eigenschaften des Adduktes (Me ₂ N) ₂ S·BH ₃	42
β) Die Struktur der Verbindung (Me ₂ N) ₂ S·BH ₃	43
γ) Thermische Zersetzung der Verbindung (Me ₂ N) ₂ S·BH ₃ .	44
3. Reaktion von Diboran mit Tetramethyl-thionylamid (Me ₂ N) ₂ SO	48
4. Reaktion von Diboran mit Tetramethyl-sulfurylamid (Me ₂ N) ₂ SO ₂	49
<u>VIII. Reaktion weiterer elektrophiler Reagenzien mit Dimethylamino-</u> <u>Schwefel-Verbindungen</u>	49
1. Reaktion von Chlorwasserstoff mit Dimethylamino-Schwefel- Verbindungen	49
a) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Dialkylamino-methyl- sulfanen R ₂ NSMe	50
b) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Bis(dimethylamino)- sulfan (Me ₂ N) ₂ S	50

	Seite
c) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	51
d) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	51
2. Reaktion von Methyljodid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	52
a) Reaktion von Methyljodid mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	52
b) Reaktion von Methyljodid mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	52
c) Reaktion von Methyljodid mit Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	53
3. Reaktion von Dichlor-sulfan SCl_2 mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$; Darstellung der Verbindung Me_2NSCl	53
IX. <u>Betrachtungen zur Spaltung der S-N-Bindung</u>	54
X. <u>Diskussion und Vergleich der Infrarotspektren</u>	59
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	63
I. <u>Arbeitsmethoden</u>	63
II. <u>Analysenmethoden</u>	65
III. <u>Darstellung der Ausgangsstoffe</u>	66
1. Schwefel-Halogen-Verbindungen	66
2. Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	67
3. Bis(dimethylamino)-disulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$	67
4. Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	67
5. Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	67
6. Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl	68
7. Dimethyl-disulfan Me_2S_2	69
8. Methyl-chlor-sulfan MeSCl	69
9. Dialkylamino-methyl-sulfane R_2NSMe	69
10. Diboran $(\text{BH}_3)_2$	70
11. Lithiumboranat LiBH_4	70
12. Kaliumboranat KBH_4	70
13. Borchlorid BCl_3 , Dipropyl- und Dibutylborchlorid Pr_2BCl bzw. Bu_2BCl , Triphenylbor BPh_3	70
14. Trimethylbor BMe_3	71
15. Lösungsmittel	71

IV. Beschreibung der Versuche	72
1. Reaktion der Alkaliborane mit Schwefel und den Schwefel-Chlor-Verbindungen S_2Cl_2 , $MeSCl$, Me_2NSCl , $SOCl_2$ und SO_2Cl_2	72
<u>Versuche 1-3</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit S in Äther bei RT im Einschlussrohr	72
<u>Versuche 4-5</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit S in Äther bei RT unter Normaldruck	73
<u>Versuche 6-7</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit S ohne Lösungsmittel ...	76
<u>Versuch 8</u> : Reaktion von $NaBH_4$ mit S	77
<u>Versuch 9</u> : Darstellung von $NaBS_2$	78
<u>Versuch 10</u> : Darstellung von KBS_2	78
<u>Versuch 11</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit S_2Cl_2	79
<u>Versuch 12</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit $MeSCl$	80
<u>Versuch 13</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit Me_2NSCl	81
<u>Versuch 14</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit $SOCl_2$	83
<u>Versuch 15</u> : Reaktion von $LiBH_4$ mit SO_2Cl_2	84
2. Reaktion von Borchlorid und Trimethylbor mit Schwefel	84
<u>Versuche 16-17</u> : Reaktion von BCl_3 mit S bei 130° - 260°	84
<u>Versuche 18-19</u> : Reaktion von BMe_3 mit S bei 180° - 280°	85
3. Reaktion von Borchlorid mit Schwefel-Chlor-Verbindungen und mit Dimethylamino-sulfanen	86
<u>Versuch 20</u> : Reaktion von BCl_3 mit SCl_2	86
<u>Versuch 21</u> : Reaktion von BCl_3 mit SCl_4	86
<u>Versuch 22</u> : Reaktion von BCl_3 mit $MeSCl$; das Addukt $(MeSCl)_2 \cdot BCl_3$	86
<u>Versuch 23</u> : Reaktion von BCl_3 mit Me_2S_2 ; das Addukt $Me_2S_2 \cdot BCl_3$	88
<u>Versuch 24</u> : Thermische Zersetzung von $Me_2S_2 \cdot BCl_3$	88
<u>Versuch 25</u> : Darstellung und Eigenschaften von Dimethyl-amino-methyl-sulfan Me_2NSMe	89
<u>Versuch 26</u> : Darstellung und Eigenschaften von Diäthyl-amino-methyl-sulfan $\ddot{A}t_2NSMe$	90
<u>Versuch 27</u> : Reaktion von BCl_3 mit Me_2NSMe	91
<u>Versuch 28</u> : Reaktion von BCl_3 mit $\ddot{A}t_2NSMe$	92
<u>Versuch 29</u> : Reaktion von BCl_3 mit $(Me_2N)_2S$	93

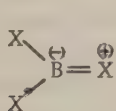
4. Reaktion von Dipropyl- und Dibutylborchlorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	94
<u>Versuch 30:</u> Reaktion von Pr_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	94
<u>Versuch 31:</u> Reaktion von Bu_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$; Darstellung der Verbindung Me_2NSCl	95
<u>Versuch 32:</u> Reaktion von Pr_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$; Darstellung der Verbindung Me_2NSOCl	95
<u>Versuch 33:</u> Reaktion von Pr_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	96
5. Reaktion von Borfluorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	96
<u>Versuch 34:</u> Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ohne Lösungsmittel	96
<u>Versuche 35-36:</u> Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Petrol- äther; das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$	97
<u>Versuch 37:</u> Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ bei 100°	98
<u>Versuche 38-39:</u> Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ in Pentan .	98
<u>Versuche 40-41:</u> Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ in Pentan	99
6. Reaktion von Trimethyl- und Triphenylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan	99
<u>Versuche 42-43:</u> Reaktion von BMe_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	99
<u>Versuch 44:</u> Reaktion von BPh_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	100
<u>Versuch 45:</u> Reaktion von Br_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei RT ...	101
<u>Versuch 46:</u> Reaktion von Br_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei -5° ...	101
<u>Versuch 47:</u> Reaktion von Cl_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei -20° ..	103
<u>Versuch 48:</u> Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ mit NaBPh_4	103
7. Reaktion von Diboran mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	104
<u>Versuch 49:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit Me_2NSMe bei -40°	104
<u>Versuch 50:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit Me_2NSMe bei 110°	106
<u>Versuche 51-52:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $\text{Ät}_2\text{NSMe}$	107
<u>Versuch 53:</u> Thermische Zersetzung von $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$	108
<u>Versuche 54-55:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ohne Lösungsmittel	109
<u>Versuche 56-58:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Äther	110
<u>Versuch 59:</u> Präparative Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$.	110
<u>Versuch 60:</u> Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ mit Me_3N ...	111
<u>Versuche 61-65:</u> Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$.	111

	Seite
<u>Versuche 66-67:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	115
<u>Versuch 68:</u> Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	116
8. Reaktion weiterer elektrophiler Reagenzien mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	117
a) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	117
<u>Versuch 69:</u> Reaktion von HCl mit Me_2NSMe	117
<u>Versuch 70:</u> Reaktion von HCl mit $\text{Ät}_2\text{NSMe}$	118
<u>Versuch 71:</u> Reaktion von HCl (im Überschuss) mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	118
<u>Versuch 72:</u> Reaktion von HCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im Molverhältnis 2 : 1; Darstellung von Me_2NSCl	119
<u>Versuch 73:</u> Reaktion von HCl (im Überschuss) mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	119
<u>Versuch 74:</u> Reaktion von HCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ im Molverhältnis 2 : 1; Darstellung von Me_2NSOCl	119
b) Reaktion von Methyljodid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen	120
<u>Versuche 75-77:</u> Reaktion von MeJ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$	120
c) Reaktion von Dichlor-sulfan mit Bis(dimethylamino)-sulfan; Darstellung von Me_2NSCl	121
<u>Versuch 78:</u> Reaktion von SCl_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	121
D. <u>Zusammenfassung</u>	122
E. <u>Literaturübersicht</u>	125

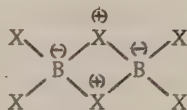
A. Einführung und Aufgabenstellung

Die Borverbindungen BX_3 zeigen im Vergleich zu den im Periodensystem rechts benachbarten Kohlenstoffverbindungen CX_4 ein ungleich grösseres Reaktionsvermögen. Während andererseits dem Kohlenstoff die Neigung zur Bildung von Kohlenstoff-Ketten und -Ringen zu eigen ist und auf dieser Eigenschaft das grossartige Gebäude der organischen Chemie beruht, zeigt das Bor nur eine geringe Tendenz zur Ketten- oder Ringbildung.

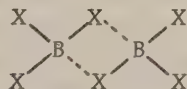
Die grosse Reaktionsfähigkeit der Borverbindungen BX_3 beruht darauf, dass in ihnen das Boratom nur ein Elektronensextett besitzt, das es zur stabilen Achterschale (Edelgaskonfiguration) zu ergänzen sucht. Dies wird dadurch erreicht, dass die freien Elektronenpaare der Liganden X rückkoordinieren (1a), dass die Verbindung BX_3 über freie Elektronenpaare der Liganden X dimerisiert (1b), oder dass ein Brückenbindungsmechanismus zur koordinativen Absättigung der Verbindung BX_3 führt (1c).



(a)



(b)



(c)

(1)

Die auf diese Weise erreichte valenzmässige Absättigung der Verbindungen BX_3 ist stark von der Natur der Liganden X abhängig. In den meisten Fällen bleibt der ungesättigte Charakter von BX_3 erhalten, wenn die Möglichkeit zur Anlage- rung an ein freies Elektronenpaar eines starken Donormoleküls gegeben ist.

So reagiert BX_3 mit den Verbindungen des Stickstoffs ($:NY_3$), Phosphors ($:PY_3$), Arsens ($:AsY_3$), Sauerstoffs ($:OY_2$) und auch Schwefels ($:SY_2$), wobei die Verbindung BX_3 an dem freien Elektronenpaar des Reaktionspartners anteilig wird. Als Beispiel seien die Verbindungen



herausgegriffen. Von diesen Additionsverbindungen bieten die Bor-Stickstoff- Verbindungen eine Vergleichsmöglichkeit mit den entsprechend zusammengesetzten organischen Verbindungen, da die B-N-Bindung (Summe der Aussen- elektronen von B und N: $3 + 5 = 8$) mit der C-C-Bindung isoster ist (Summe der Aussen- elektronen von C und C: $4 + 4 = 8$).

*) Folgende Abkürzungen werden in der Arbeit verwendet: Me = CH_3 , Ät = C_2H_5 , Pr = C_3H_7 , Bu = C_4H_9 , Ph = C_6H_5 , Ac = Acyl.

Die Bor-Stickstoff- und die Bor-Sauerstoff-Verbindungen sind im Vergleich zu den Bor-Phosphor- und Bor-Schwefel-Verbindungen besser untersucht. Eine Voraussage über eine Adduktbildung zwischen Verbindungen des Schwefels und BX_3 -Molekülen ist mit Hilfe des bisher vorliegenden experimentellen Materials noch nicht möglich, insbesondere dann, wenn die Liganden X der Schwefelverbindung SX_2 ebenfalls freie Elektronenpaare besitzen.

Die Borin-Addukte an Thioäther, wie z.B. $Me_2S \cdot BH_3$, $(CH_2)_4S \cdot BH_3$, $\ddot{A}t_2S \cdot BH_3$ sind, wie W.A.G. GRAHAM und F.G.A. STONE ¹⁾ sowie T.D. COYLE, H.D. KAESZ und F.G.A. STONE ²⁾ zeigten, stabiler als die entsprechenden Äther-Addukte, was auf die Einbeziehung der B-H-Bindungen in die d-orbitals des Schwefels zurückgeführt wird. Diese im Vergleich zu den Sauerstoff-Verbindungen zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit gibt sich auch darin zu erkennen, dass die entsprechenden BF_3 -Addukte ($Me_2S \cdot BF_3$, $(CH_2)_4S \cdot BF_3$ und $\ddot{A}t_2S \cdot BF_3$) instabiler als die entsprechenden BH_3 -Addukte sind.

Ersetzt man eine Alkylgruppe der Thioäther durch ein Wasserstoffatom, so gelangt man zu den Mercaptanen. Man kann auch bei diesen Verbindungen, im Gegensatz zu den Alkoholen, Addukte $RSH \cdot BX_3$ nachweisen, wie z.B. das von A.B. BURG und R.I. WAGNER ³⁾ gefundene $MeSH \cdot BH_3$ oder die von E. WIBERG und W. SÜTTERLIN ⁴⁾ beschriebenen Verbindungen $MeSH \cdot BCl_3$ und $MeSH \cdot BBr_3$. Diese sind naturgemäss instabil und spalten bei erhöhter Temperatur Wasserstoff bzw. Halogenwasserstoff unter Bildung von Mercaptoverbindungen des Bors ab:



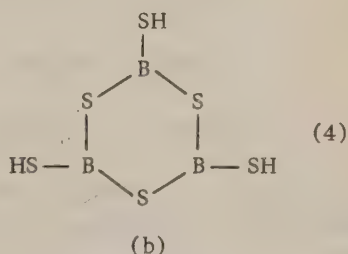
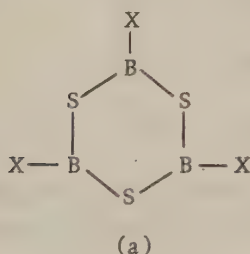
Aber nicht nur die Mercaptane bilden mit Diboran und Borhalogeniden Addukte, sondern auch der weniger basische Schwefelwasserstoff. Hier wurden die Verbindungen $H_2S \cdot BF_3$ ⁵⁾ und $H_2S \cdot BCl_3$ ⁶⁾ beschrieben, während das Addukt $H_2S \cdot BH_3$ nicht aufgefunden werden konnte ⁴⁾.

Ersetzt man die Wasserstoffatome des H_2S durch Fluor, d.h., lässt man auf die Verbindung SF_2 Borfluorid BF_3 einwirken, so erhält man kein Addukt. Im Gegensatz dazu reagiert SF_4 mit BF_3 , wie F. BROWN und P.L. ROBINSON ⁷⁾ fanden, unter Bildung der Verbindung $SF_4 \cdot BF_3$, dem die Struktur eines Trifluorsulfonium-tetrafluoroborates $(SF_3)^+ (BF_4)^-$ zukommt ⁸⁾.

⁴⁾ Dies widerspricht eigentlich der Zunahme der Lewis-Säurestärke gegenüber Schwefel in der Richtung: $BF_3 < BH_3 < BCl_3$, weshalb das System $H_2S \cdot BF_3$ erneut untersucht werden sollte.

Additionsverbindungen des BF_3 sind ausserdem von SO_2 und SO_2F_2 bekannt^{9, 10}), während SOCl_2 und SO_2Cl_2 mit BF_3 nicht reagierten¹¹). Weiterhin wurde eine Adduktbildung bei den Dimethylamino-Schwefelverbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ von A.B. BURG und H.W. WOODROW¹²) beobachtet: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BF}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5 \text{BF}_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$. Über die Strukturen dieser Verbindungen sind noch keine gesicherten Angaben gemacht worden, wengleich die Autoren annehmen, dass das BF_3 über die Stickstoffatome gebunden wird.

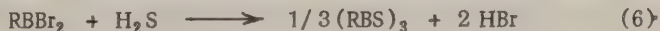
Die von A. STOCK und M. BLIX¹³) beschriebenen Addukte der Borhalogenide BCl_3 und BBr_3 an Borsulfid wurden von E. WIBERG und W. STURM¹⁴) als Halogen-borsulfole (4a) erkannt, während das Addukt $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_3$, wie sich herausstellte, ein Thiohydroxy-borsulfol (trimere Methathioborsäure; 4b) ist.



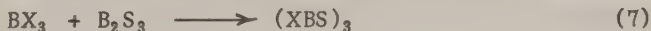
Die Halogen-borsulfole sind durch Einwirkung von H_2S auf Borhalogenide zugänglich:



Nach E. WIBERG und W. STURM¹⁴) kann man Borsulfole auch durch Einwirkung von H_2S auf Alkyl- oder Arylborhalogenide:

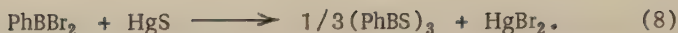


oder durch Einwirkung einer Borverbindung BX_3 auf Borsulfid nach:

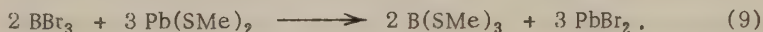


(X = Cl, Br, J, MeO, ÄtS, Me_2N)

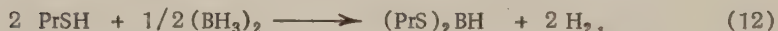
gewinnen. Sie sind aber auch, wie H. NÖTH¹⁵) zeigte, durch Reaktion von Pb-, Hg-, Ag- oder Alkalisulfiden mit den entsprechenden Borbromiden zugänglich:



Mercapto-Verbindungen können in gleicher Weise dargestellt werden. So gewannen J. GOUBEAU und H.W. WITTMER¹⁶⁾ den Thioborsäuremethylester aus BBr_3 und $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ nach:



Einen anderen Weg in die Bor-Schwefel-Chemie gingen A.B. BURG und R.I. WAGNER³⁾, sowie B.M. MICHAÏLOW und T.A. SCHTSCHEGOLEWA¹⁷⁾. Sie erhielten Methylmercapto-Verbindungen des Bors durch Einwirkung von Borwasserstoff-Verbindungen auf Methylmercaptan, z.B. nach:



ein Weg, der in modifizierter Form von M.F. HAWTHORNE¹⁸⁾ eingeschlagen wurde, indem er Mercaptane mit B-Monoalkyl-N-trialkyl-borazanen reagieren liess:



Nach diesen, bis heute bekannten Verfahren sind Bor-Schwefel-Verbindungen zugänglich.

Die eigenen Untersuchungen hatten zunächst zwei Ziele. Einmal sollte das Verhalten von Schwefel und verschiedenen Schwefelverbindungen gegenüber den Alkaliboratanen studiert werden. Zum anderen sollte die Adduktbildung verschiedener BX_3 -Verbindungen mit Schwefelverbindungen SY_2 in Abhängigkeit von Liganden Y, die noch freie Elektronenpaare besitzen sollten, untersucht und die Additionsrichtung der Borverbindungen festgestellt werden. Durch Zersetzung dieser Verbindungen sollten darüber hinaus neue Bor-Schwefel-Verbindungen gewonnen werden.

~

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Reaktion der Alkaliboranate mit Schwefel und den Schwefel-Chlor-Verbindungen

1. Reaktion der Alkaliboranate mit Schwefel

Die Alkaliboranate sind heute technisch zugänglich und stellen für die präparative Bor-Chemie ein wichtiges Ausgangsmaterial dar ^{*)}. Wie R.T. SANDERSON ^{1 9)} feststellte, bilden sich bei der Umsetzung von Alkaliboranaten mit Sauerstoff, wie die thermogravimetrische Verfolgung der Reaktion zeigte, direkt die entsprechenden Metaborate, d.h. der Sauerstoff wird ohne Zwischenstufen in eine Bor-Sauerstoff-Verbindung übergeführt. Man kann deshalb erwarten, dass der elementhomologe Schwefel in ähnlicher Weise mit den Alkaliboranaten unter Bildung von Bor-Schwefel-Verbindungen reagiert.

a) Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel

Unter den Alkaliboranaten ist das Lithiumboranat LiBH_4 das reaktionsfähigste, da die H-Atome der BH_4^- -Gruppe durch das kleine Li-Kation wesentlich stärker deformiert werden als durch die grösseren Natrium- oder Kalium-Ionen. Der im Vergleich zu NaBH_4 und KBH_4 geringere Salzcharakter des LiBH_4 gibt sich durch seinen relativ niedrigen Schmelzpunkt (275°) und durch den Zersetzungsbeginn bei etwa 280° zu erkennen.

Wegen der grösseren Reaktionsfähigkeit und der guten Löslichkeit des LiBH_4 in Äther wurde zunächst die Einwirkung von ätherischer LiBH_4 -Lösung auf Schwefel untersucht.

α) Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel in Äther; die Verbindungen $\text{Li}(\text{HS}\bar{\text{B}}\text{H}_3)$ und $\text{Li}(\text{S}_2\text{B}_3\text{H}_6)$

Eine Umsetzung von LiBH_4 mit Schwefel im Einschliessrohr sollte als Vorversuch zeigen, in welchem Umsetzungsverhältnis die beiden Stoffe reagieren, unter gleichzeitiger Bestimmung der Art und Menge der eventuell gebildeten flüchtigen Produkte.

Wie sich herausstellte, reagieren LiBH_4 und S bei 20° stets im Molverhältnis 1 : 1 (Versuche 1-3). Als flüchtiges Produkt entsteht nur Wasserstoff im Molverhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{S} : \text{H}_2 = 1 : 1 : 1$. Auf Grund dieses Ergebnisses ersieht man, dass bei dieser Reaktion kein Lithium-metathioborat LiBS_2 gebildet wird ⁺⁺⁾, sondern ein Produkt der formalen Zusammensetzung LiBSH_2 :

^{*)} Einen Überblick über die Darstellung und die bis heute bekannten Reaktionen der Alkaliboranate gibt H. NÖTH, Angew.Chem., im Druck.

⁺⁺⁾ Hier müsste man finden: $\text{LiBH}_4 : \text{S} : \text{H}_2 = 1 : 2 : 2$.



Eine weitere Umsetzung wurde dann unter Normaldruck durchgeführt, um das Reaktionsprodukt LiBSH_2 zu fassen (Versuch 4). Lässt man eine ätherische LiBH_4 -Lösung auf in Äther suspendierten Schwefel einwirken, so löst sich dieser unter Bildung einer gelben Lösung langsam auf. Diese Lösung ist jedoch bei RT ⁺) nicht beständig und zersetzt sich unter heftiger H_2 -Entwicklung zu einem schwach gelben Festkörper, der, wie die Analyse zeigte, im wesentlichen aus Li_2S und zwei flüssigen Phasen besteht. Die leichtere Phase besteht vorwiegend aus Äther, die schwerere ist ein Ätheratöl, das sich bei dem Versuch, den enthaltenen Äther abziehen, unter Bildung von schmierartigen Produkten zersetzt. Deshalb ermittelten wir die Zusammensetzung der Verbindung durch eine Verhältnis-analyse des Ätheratöles und fanden:

$$\text{Li} : \text{B} : \text{S} : \text{H}^- = 1,00 : 2,90 : 2,06 : 5,92.$$

Dies spricht für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{LiB}_3\text{S}_2\text{H}_6$, während ein LiBSH_2 (vgl. Gl. 14) nicht gefasst werden konnte.

Da die H_2 -Entwicklung bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Schwefel erst nach der Auflösung des Schwefels beginnt, der Schwefel in Äther jedoch nur sehr wenig löslich ist, liegt der Schluss nahe, dass die zunächst entstehende klare, gelbe Lösung ein Zwischenprodukt der Reaktion von LiBH_4 mit S enthält.

Um dieses abzufangen, wurde versucht, die Umsetzung bei 0° durchzuführen (Versuch 5). Da jedoch bei dieser Temperatur keine Reaktion eintrat, wurde die Umsetzung bei RT durchgeführt. Nachdem der Schwefel in der oben beschriebenen Weise in Lösung gegangen war, wurde das Reaktionsgemisch auf -50° abgekühlt und die nach Abziehen des Äthers zurückbleibenden gelben Blättchen, die nur unterhalb 0° stabil sind, untersucht.

Die Verhältnisanalyse ergab:

$$\text{Li} : \text{B} : \text{S} : \text{H}^- = 1,00 : 1,02 : 0,93 : 3,18$$

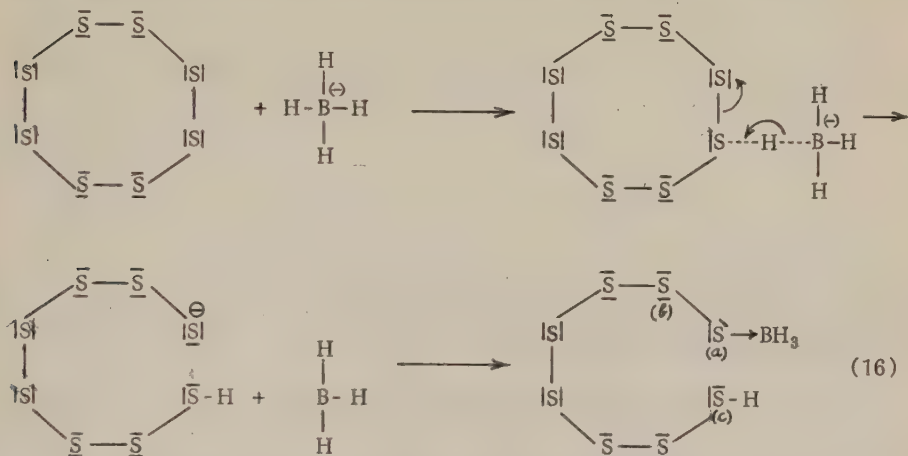
was für die Bildung eines Lithium-thiohydroxo-boranates nach:



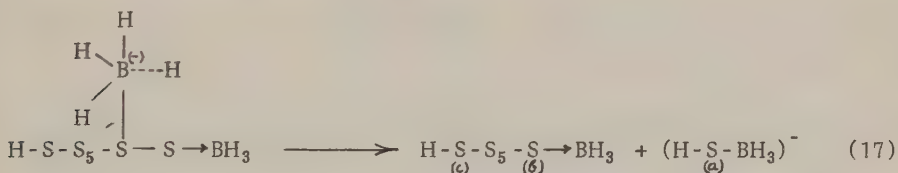
spricht. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse lässt sich die Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel in Äther wie folgt beschreiben.

⁺) Folgende weitere Abkürzungen finden Verwendung: RT = Raumtemperatur, HV = Hochvakuum, Rk. = Reaktion, Sdp. = Siedepunkt, Smp. = Schmelzpunkt.

Der Primärschritt der Reaktion besteht im nucleophilen Angriff des BH_4^- -Ions auf den S_8 -Ring im Sinne von M. SCHMIDT ²⁰), wobei durch die Annäherung des nucleophilen Teilchens eine Polarisierung der Schwefel-Schwefel-Bindung erfolgt, die nach Hydridübertragung zur Aufspaltung des S_8 -Ringes führt:



Der weitere Angriff des BH_4^- -Ions dürfte bevorzugt am Schwefelatom (a) erfolgen, da dieses am stärksten elektrophil ist:



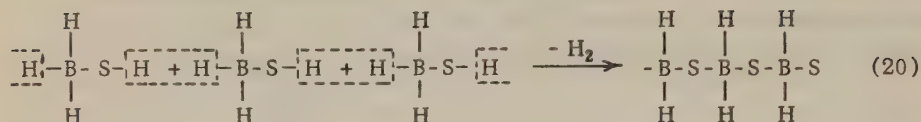
Nach achtmaliger Wiederholung dieses Vorganges erhält man das Lithium-thiohydroxo-boranat $\text{Li}(\text{HSBH}_3)$, das jedoch instabil ist und bei RT nach kurzer Zeit entsprechend der Gleichung:



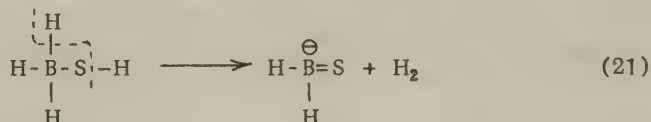
zerfällt. Man kann annehmen, dass das Lithium-thiohydroxo-boranat zunächst unter Wasserstoffabspaltung in ein Lithium-thioboranat, $\text{Li}(\text{SBH}_2)$ übergeht:



Ob dabei die Wasserstoffabspaltung intermolekular nach:



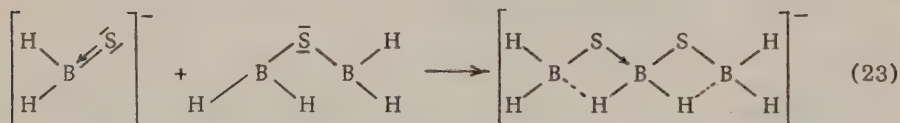
oder intramolekular



verläuft, ist eine unentschiedene Frage. Das Anion $(\text{SBH}_2)^-$ ist jedoch instabil und zerfällt in ätherischer Lösung nach:

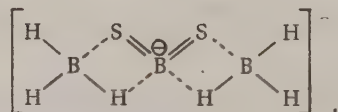


Bei dieser Reaktion entsteht Lithiumsulfid und Diborylsulfan $(\text{BH}_2)_2\text{S}$. Letzteres stabilisiert sich durch Anlagerung an ein $(\text{SBH}_2)^-$ nach:



Die treibende Kraft dieser Reaktion ist in der koordinativen Absättigung der Boratome in den Verbindungen $\text{Li}(\text{SBH}_2)$ und $(\text{BH}_2)_2\text{S}$ zu suchen.

Die Verbindung $\text{Li}(\text{S}_2\text{B}_3\text{H}_6)$, die in Form eines bei RT stabilen Ätherates isolierbar ist, kann man sich auch als ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol BH_3 an 1 Mol LiBS_2 vorstellen:



Für diese Grenzstruktur spricht, dass es mit Hilfe von Triäthylamin möglich ist, BH_3 -Gruppen als N-Triäthyl-borazan abzuspalten (Versuch 4).

β) Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel ohne Lösungsmittel

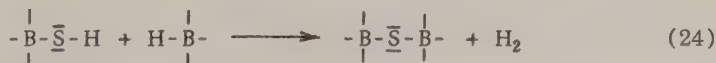
Setzt man festes LiBH_4 mit Schwefel im Einschlussrohr um, so beobachtet man bei einer Rk.-Temperatur von 200° - 280° die Bildung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff (Versuch 6 und 7). Im Einschlussrohr verbleiben feste, nicht-flüchtige Rückstände, die aus grauen und schwarzen Anteilen bestehen, und zwar unabhängig davon, ob die Umsetzung bei 200° oder 280° durchgeführt wird. Die Menge des gebildeten H_2 und H_2S steht bei beiden Versuchen in keinem ganzzahligen Molverhältnis zu den eingesetzten Mengen an Lithiumboranat und Schwefel. Die Stoffbilanzen der beiden Umsetzungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Versuch	LiBH_4 mMol eingesetzt	S eingesetzt	Rk.-Zeit Stunden	Rk.-Temp. $^\circ\text{C}$	H_2 mMol entstanden	H_2S mMol entstanden
6	3.53	7.88	5	200	1.98	3.18
7	3.30	7.04	12	280	5.00	1.49

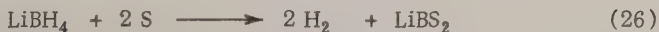
Für die Zusammensetzung der festen Rückstände ergibt sich aus der Stoffbilanz:

Versuch	Zusammensetzung des Rückstandes			
	Li	: B	: S	: H
6	3.53	3.53	4.70	3.90
	1.00	1.00	1.33	1.11
7	3.30	3.30	5.55	0.22
	1.00	1.00	1.68	0.07

Nimmt man für den Reaktionsverlauf an, dass der Primärschritt wie bei der Umsetzung von LiBH_4 mit Schwefel in Äther verläuft, d.h., dass sich zunächst nach Gl. (17) Thiohydroxo-borant $[\text{BH}_4 - \text{n}(\text{SH})_{\text{n}}]^-$ bildet, so kann man das Auftreten von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff durch intermolekulare Reaktionen nach:



erklären, entsprechend den Gesamtreaktionen gemäss:



Vergleicht man nun die Menge Wasserstoff, die sich gemäss Gl. (26), nach Abzug des Schwefels, der nach Gl. (27) abreagiert, bilden soll, mit der aufgefundenen Menge, so ergibt sich bei beiden Umsetzungen ein Zuviel an Wasserstoff. Und zwar entsteht prozentual mehr Wasserstoff bei der bei 280° als bei der bei 200° durchgeführten Reaktion.

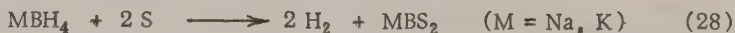
Dieser H₂-Überschuss kann nur dadurch erklärt werden, dass man eine Zersetzung des Lithiumboranates oder eventuell auftretenden Diborans [†]) in die Elemente und Wasserstoff annimmt. Hierfür spricht die graue bis schwarze Farbe des Rückstandes. Dass eine derartige Zersetzung stattgefunden haben muss, folgt auch aus der Anionenbilanz der Rückstände, die, wenn man den "überschüssigen" Wasserstoff berücksichtigt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den obigen Annahmen stehen.

Der nichtflüchtige Rückstand ist in inerten, organischen Lösemitteln unlöslich; da bei erhöhter Temperatur im HV kein Borsulfid sublimiert werden kann, liegt kein Gemisch von Li₂S mit B₂S₃ vor, sondern unreines LiBS₂. Eine Reindarstellung dieser Verbindung gelang nicht.

b) Reaktion von Natrium- und Kaliumboranat mit Schwefel; die Verbindungen NaBS₂ und KBS₂

Im Gegensatz zu der Umsetzung von Lithiumboranat mit Schwefel verläuft die Reaktion von Natrium- und Kaliumboranat mit Schwefel wesentlich einheitlicher (Versuche 8 und 10).

Beim Erhitzen der Komponenten im Einschlussrohr auf über 280° bildet sich als flüchtiges Produkt nur Wasserstoff und die entstehenden Festprodukte sind einheitlich gelbgrün bzw. goldgelb gefärbt. Es handelt sich hier um die nach der Gleichung



gebildeten Metathioborate.

Die beiden Verbindungen NaBS₂ und KBS₂ sind feinkristalline, hygroskopische Substanzen, die leicht hydrolysieren. Sie reagieren mit Diäthylamin, im Gegensatz zum Borsulfid, nur sehr langsam.

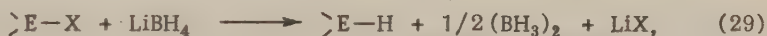
Bei dem Versuch zur Darstellung grösserer Mengen an NaBS₂ unter Atmosphärendruck (Versuch 9) zeigte sich, dass die nach Gl. (28) bei 230°-250° beginnende Reaktion stark exotherm ist, sehr stürmisch verläuft und reines NaBS₂ liefert.

[†]) Die Zersetzung von LiBH₄ beginnt bei 270°, die von (BH₃)₂ bei 90°.

Die Verbindungen NaBS_2 und KBS_2 sind mit den von H. LUX und H. ANSLIN-GER²¹⁾ aus den Alkalisulfiden und B_2S_3 dargestellten Metathioboraten identisch.

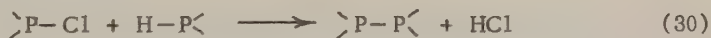
2. Reaktion von Lithiumboranat mit Schwefel-Chlor-Verbindungen

Über die Reduktion von Halogeniden der 6. Hauptgruppe des Periodensystems durch Alkaliboranate liegen noch keine Untersuchungen vor. Hingegen ist die Reaktion von Alkaliboranaten mit den Halogeniden der 5. Hauptgruppe in der Literatur eingehend beschrieben, die Reaktion mit den Halogeniden der 7. Hauptgruppe bekannt⁴⁾. Danach reagiert die Element-Halogenbindung z.B. mit LiBH_4 gemäss der allgemeinen Gleichung



d.h. die Element-Halogenbindung wird hydriert.

Bei den Verbindungen der 5. Hauptgruppe überlagert sich dieser Reaktion die Reduktion zum Element, die mit steigender Ordnungszahl in den Vordergrund tritt, da die nach Gl. (29) entstehenden Hydride thermodynamisch instabil sind. Die bei Reduktion von PCl_3 zu beobachtenden gelben Polymerprodukte²²⁾ können auf eine Kondensationsreaktion



zurückgeführt werden, wobei der entstehende Chlorwasserstoff nach



abgefangen wird.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse kann man erwarten, dass das LiBH_4 die Schwefel-Halogenverbindungen hydriert. Es wurden zunächst die Halogensulfane untersucht, da bei diesen ein einfacherer Reaktionsverlauf als bei den Verbindungen SOCl_2 und SO_2Cl_2 zu erwarten war.

a) Reaktion von Lithiumboranat mit Chlorsulfanen

α) Reaktion von LiBH_4 mit Dichlor-disulfan S_2Cl_2

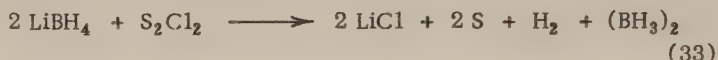
Das einfachste Chlorsulfan, das Dichlor-sulfan SCl_2 , wurde wegen seiner schwierigen Reindarstellung und seiner grossen Zersetzlichkeit nicht untersucht. Das nächst höhere Homologe, das Dichlor-disulfan S_2Cl_2 , ist bei RT stabil, lässt sich in grosser Reinheit herstellen und gut handhaben.

⁴⁾ Siehe Fussnote S. 5.

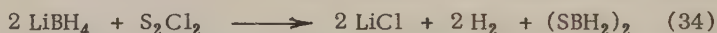
Lässt man auf S_2Cl_2 in Äther $LiBH_4$ bei -65° bis RT einwirken (Versuch 11), so beobachtet man die Abscheidung eines gelblich-weissen Niederschlags, Wasserstoff- und Diboran-, jedoch keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Die genauere Untersuchung der Reaktion zeigte, dass das $LiBH_4$ mit dem S_2Cl_2 nicht gemäss



verläuft, sondern, wie die Wasserstoffentwicklung zeigt, im wesentlichen nach

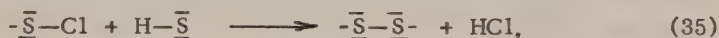


reagiert ⁺), und zwar auf Grund der aufgefundenen Mengen an Diboran und elementaren Schwefels zu etwa 80%. Die restlichen ~20% des in Form von S_2Cl_2 eingesetzten Schwefels werden zur Sulfidstufe reduziert. Für diese Reaktion kann man an Hand der Stoffbilanz die Reaktionsgleichung



angeben.

Nimmt man an, dass das $LiBH_4$ mit dem S_2Cl_2 zunächst im Sinne der Gl.(32) reagiert, dass also die S-Cl-Bindung hydriert wird, so erklärt sich das Auftreten von elementarem Schwefel in einfacher Weise dadurch, dass die entstehende S-H-Bindung mit noch vorhandener S-Cl-Bindung unter Kondensation reagiert ⁺⁺)



wobei sich das HCl nach Gl. (31) weiter umsetzt. Diese Kondensationsreaktion nach Gl. (35) wurde bereits von F.FEHÉR, W.LAUE und J.KRAMER ²³) bei der Umsetzung von Halogensulfanen S_xHal_2 mit Sulfanen H_2S_x bei -20° beobachtet.

Da bei der Umsetzung von $LiBH_4$ mit S_2Cl_2 elementarer Schwefel entsteht, muss man weiterhin annehmen, dass die Kondensationsreaktion nach Gl. (35)

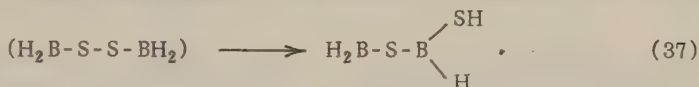
⁺) Auch bei der Reduktion von PCl_3 erhält man nach E.WIBERG und G.MÜLLER-SCHIEDMAYER ²²) eine Reaktionsverzweigung, da PCl_3 je nach den Reaktionsbedingungen entweder zu PH_3 ($PCl_3 + 3 H^- \longrightarrow PH_3 + 3 Cl^-$) oder zu dem Schwefel-Isosteren P(I)-Wasserstoff $(PH)_x$ ($PCl_3 + 3 H^- \longrightarrow 1/x (PH)_x + H_2 + 3 Cl^-$) hydriert wird.

⁺⁺) Auch das Schwefel-Isostere $(PH)_x$ bildet sich über teilhydrierte Phosphorhalogenide durch Kondensation unter Halogenwasserstoff-Abspaltung ²²).

rascher als die Reduktionsreaktion nach Gl. (32) verläuft. Jedoch ist aus dem Wasserstoff- und Diborandefizit zu ersehen, dass immerhin bis zu 20% des S_2Cl_2 zum Disulfan nach Gl. (32) reduziert werden. Das entstehende Diboran reagiert mit dem gebildeten Disulfan wahrscheinlich zu dem Bisboryl-disulfan



welches sich leicht umlagern dürfte ⁺):

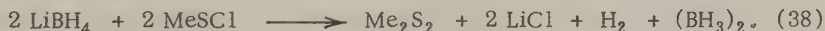


Dieses Umlagerungsprodukt konnte nicht isoliert werden; es verblieb mit dem elementaren Schwefel und dem Lithiumchlorid im nichtflüchtigen Rückstand.

β) Reaktion von Lithiumboranat mit Methyl-chlor-sulfan MeSCl

Da bei der Umsetzung von $LiBH_4$ mit S_2Cl_2 vorwiegend eine Kondensationsreaktion auftrat, war zu erwarten, dass sich bei der Reaktion des "monofunktionalen" Methyl-chlor-sulfans MeSCl mit $LiBH_4$ Dimethyl-disulfan, Me_2S_2 , bildet. Dies ist tatsächlich der Fall.

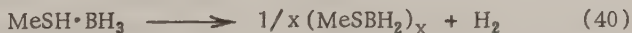
Setzt man $LiBH_4$ mit MeSCl bei -75° in Äther um (Versuch 12), so entsteht Dimethyl-disulfan in 69proz. Ausbeute nach:



Diese Reaktion wird jedoch von einer Nebenreaktion (zu 31%) begleitet, die zu Sulfanderivaten führt:



Dieses BH_3 -Addukt hatte, wie die H_2 -Bilanz zeigt, bereits zu 36% unter H_2 -Entwicklung nach



weiterreagiert ⁺⁺). Die Wasserstoff- und Diborانبilanz steht mit den angeführten

⁺) Vgl. die Spaltung der S-S-Bindung im Me_2S_2 mit Diboran ³⁾.

⁺⁺) Diese Reaktion verläuft, wie A.B. BURG und R.I. WAGNER ³⁾ zeigten, schon bei -70° , also bereits bei den bei der Reaktion vorliegenden Bedingungen.

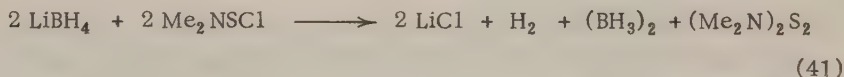
Reaktionsgleichungen in guter Übereinstimmung. Für den Reaktionsverlauf gelten die gleichen Überlegungen wie im vorhergehenden Abschnitt.

γ) Reaktion von Lithiumboranat mit Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl

Die Reduktion von Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl durch LiBH_4 verläuft komplizierter, als die der vorstehend behandelten Chlorsulfane. Das zeigt sich bereits, wenn man die experimentell bestimmten Verhältnisse eingesetztes Sulfan : entstandenem Wasserstoff : entstandenem Diboran betrachtet:

Vers.	Me_2NSCl mmol eingesetzt	LiBH_4 mmol eingesetzt	Rk.- Temp.	H_2 mmol entstanden	$(\text{BH}_3)_2$ mmol entstanden	Umsetzungsverhältnis $\text{Me}_2\text{NSCl} : \text{H}_2 : \text{BH}_3$		
13 a	74.04	74.04	-10°	16.91	0.00	1.00	0.23	0.00
b	35.70	35.70	-30°	12.12	0.82	1.00	0.34	0.02
c	51.02	51.02	-45°	27.33	7.70	1.00	0.54	0.31
d	21.71	21.71	-65°	10.56	3.50	1.00	0.48	0.32

Aus diesen Daten kann man ableiten, dass bei tiefer Temperatur die Hauptreaktion in der Reduktion des Me_2NSCl nach

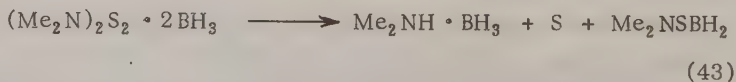


zu dem Bis(dimethylamino)-disulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ führt. Allerdings bildet sich hierbei weniger Diboran, als Gl. (41) fordert, da sich im Durchschnitt etwa 1.4 Mol BH_3 je Mol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ zu der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2 \cdot 1.4 \text{BH}_3$ anlagern.

Führt man die Umsetzung bei erhöhter Temperatur durch ($> -40^\circ$), so tritt die Kondensationsreaktion gegenüber der Hydrierungsreaktion zurück, was sich in der Abnahme des Verhältnisses $\text{Me}_2\text{NSCl} : \text{H}_2$ zeigt. Ausserdem entsteht praktisch kein Diboran, da sich hier die Reaktion

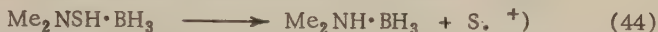


der Reaktion nach Gl. (41) überlagert und bei dieser erhöhten Temperatur wohl zum Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ führt, das seinerseits bei RT instabil sein dürfte und wohl nach



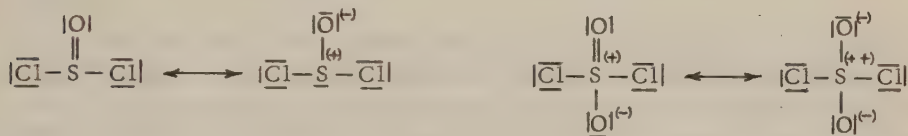
zerfällt. Allerdings schliesst sich an (42) sofort wieder eine Sekundärreaktion an,

da die Verbindung $\text{Me}_2\text{NSH} \cdot \text{BH}_3$ offensichtlich bereits bei 0° instabil ist und im wesentlichen in Schwefel und N-Dimethylborazan zerfällt:



b) Reaktion von Lithiumboranat mit Thionyl- und Sulfurylchlorid

Im Thionyl- und Sulfurylchlorid betätigen die Schwefelatome d_π - p_π -Doppelbindungen zum Sauerstoffatom:



Ob bei den mesomeren Strukturen, ähnlich wie bei den Phosphoroxahalogeniden, auch die Chloratome an der Mesomerie beteiligt sind, ist noch nicht geklärt, jedoch dürfte zumindest das Schwergewicht der Mesomerie bei den Grenzstrukturen mit der Doppelbindung auf der S-O-Bindung liegen.

Bei der Reduktion dieser Halogenide durch Lithiumboranat hat man prinzipiell eine Hydrierung der S-Cl-Bindung zu erwarten. Wie M. SCHMIDT und B. WIRRWOLL²⁴⁾ fanden, reagiert jedoch die S-H-Bindung mit einer S-Cl-Bindung bereits bei -78° unter Austritt von HCl und Knüpfung einer S-S-Bindung, so dass nach der Reduktion einer S-Cl-Bindung zu einer S-H-Bindung Kondensationsreaktionen auftreten können. Da im Verlauf der Umsetzung Diboran in Freiheit gesetzt wird und bei den Schwefelverbindungen S=O-Bindungen vorliegen, war zu erwarten, dass sich das Diboran in gleicher Weise wie an eine C=O-Bindung²⁵⁾ zu addieren vermag. Diese Überlegungen wurden durch das Experiment bestätigt.

α) Reaktion von Lithiumboranat mit Thionylchlorid SOCl_2

Setzt man LiBH_4 mit SOCl_2 bei -80° in Äther um, so scheidet sich unter Wasserstoffentwicklung ein gelblich gefärbter Festkörper ab (Versuch 14). Vorversuche zeigten, dass die Umsetzung auf Grund der H_2 -Bilanz weder nach

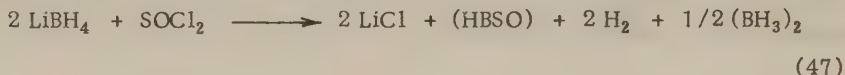


⁺) Wie ein Vorversuch zeigte, reagiert H_2S mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei RT unter Abspaltung von Me_2NH . Man kann deshalb auch von der obigen Verbindung erwarten, dass sie unter Me_2NH -Abspaltung zerfällt, wobei die BH_3 -Komponente zunächst frei wird und sich an das Me_2NH zu Borazan addiert.

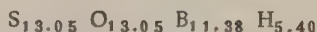
noch nach



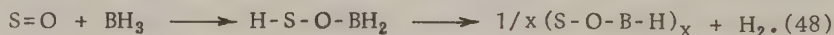
verläuft, da etwa 2 Mol Wasserstoff je Mol Thionylchlorid gebildet werden. Die Umsetzung wird vielmehr im wesentlichen durch die Gleichung



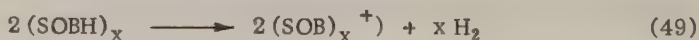
wiedergegeben. Die Reaktion setzt bereits bei -80° ein und liefert bis -65° schon 88% des nach Gl. (47) zu erwartenden Wasserstoffs. Beim Auftauen auf RT wird weiterer Wasserstoff frei und erreicht 105% des Sollwertes. Ausserdem bildet sich insgesamt mehr Diboran, als der Gl. (47) entspricht (112%); H_2S trat nicht auf. Da im festen Rückstand das gesamte Chlor des SOCl_2 als LiCl vorliegt, ergibt sich aus der Stoffbilanz für den vom LiCl nicht abtrennbaren Festkörper die Zusammensetzung:



Da mehr Diboran entweicht als nach Gl. (47) zu erwarten war, kann man den Schluss ziehen, dass tatsächlich zunächst eine Reduktion zum SO nach Gl. (46) erfolgt und das Diboran erst nachträglich unter H_2 -Entwicklung zu (SOBH) reagiert:



Der gegenüber Gl. (47) auftretende überschüssige Wasserstoff bildet sich sehr wahrscheinlich in einer Reaktion nach



Eine Abtrennung und Isolierung der S, O und B enthaltenen Reaktionsprodukte aus dem festen Rückstand erwies sich im Rahmen der durchgeführten Versuche als nicht möglich.

Der bei der Reaktion von LiBH_4 mit SOCl_2 gebildete Wasserstoff entspricht einer Reduktion von S^4 zu S^0 ; jedoch konnte kein elementarer Schwefel, sondern

[†]) Diese Formulierung soll nur die Gesamtzusammensetzung wiedergeben und soll über Wertigkeitsstufen und Bindungsfolgen der beteiligten Elemente nichts aussagen.

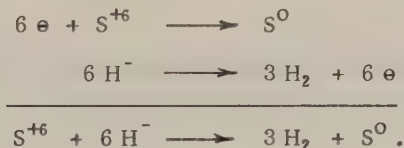
nur Sulfid-Schwefel nachgewiesen werden. Da in den entstehenden Polymerprodukten Bor vorhanden ist, muss ein äquivalenter Anteil von Schwefel und Sauerstoff in einer niedrigeren Wertigkeit als 0 vorliegen ⁺).

β) Reaktion von Lithiumboranat mit Sulfurylchlorid SO₂Cl₂

Setzt man LiBH₄ mit SO₂Cl₂ in Äther bei -80° um, so beginnt unter Abscheidung eines Festproduktes eine Wasserstoffentwicklung, die nach dem Auftauen auf RT langsam zum Stillstand kommt (Versuch 15). Aus dem Umsetzungsverhältnis

LiBH ₄	SO ₂ Cl ₂	(BH ₃) ₂	H ₂ (mMol gebildet)		Umsetzungsverhältnis		
			bis -60°	bis RT	S	-60° : H ₂	RT : H ₂
mMol eingesetzt		mMol geb.					
23.56	11.78	1.95	12.14	36.09	1.00	1.03	3.07

ersieht man, dass bis etwa -60° nur 1 Mol Wasserstoff, bis RT etwa 3 Mol Wasserstoff je Mol SO₂Cl₂ frei werden. Demnach wird also der sechswertige Schwefel in SO₂Cl₂ zu formal nullwertigem, elementaren Schwefel reduziert:



In der Kälte (-60°) wird der S⁺⁶ des Sulfurylchlorids zunächst zu S⁺⁴ reduziert. Ob hierbei das Zwischenprodukt SO₂ entsteht



dass sich dann nach der von G.J. BEICHL ²⁶⁾ untersuchten Reaktion mit Diboran weiter umsetzt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

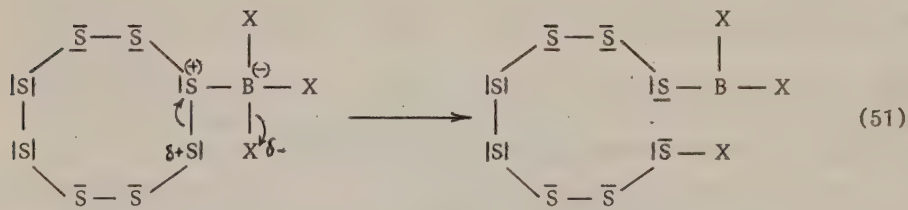
Es sei betont, dass die Umsetzungen von Lithiumboranat mit Thionyl- und Sulfurylchlorid nur informativen Charakter besitzen, da es nicht im Sinne der vorliegenden Arbeit war, diese Reaktionen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen

⁺) Nimmt man an, dass der Wasserstoffgehalt des Festkörpers in Form von SH- oder OH-Gruppen vorliegt, dann treffen auf 39,6 Kationenladungen 52,1 Anionenladungen, d.h. es muss Schwefel auch noch in einer anderen, höheren Wertigkeit als -2 vorliegen.

zu studieren, um damit eine Aufklärung des genauen Reaktionsablaufs zu erbringen. Somit bedürfen beide Umsetzungen weiterer Untersuchungen, bevor endgültige Aussagen möglich sind.

II. Reaktion von Borchlorid und Trimethylbor mit Schwefel

Wie die Umsetzungen der Alkaliboranate mit Schwefel zeigten (vgl. Kap. I, 1), wird der S_8 -Ring von der BH_4^- -Gruppe aufgespalten und der Schwefel zur Sulfidstufe abgebaut. Dieser Reaktion kann nur ein nucleophiler Abbau des Schwefelmoleküls durch die Lewis-Base BH_4^- zu Grunde liegen. Die Schwefelatome besitzen jedoch im S_8 -Ring freie Elektronenpaare, an die sich auch Lewis-Säuren anlagern könnten. So liesse sich bei der Einwirkung von BX_3 -Verbindungen ($X = Cl, Me$) auf S_8 eine Addition dieser Verbindungen mit nachfolgender Aufspaltung des Schwefelringes folgendermassen formulieren:



Um diese Reaktionsmöglichkeit zu überprüfen, wurden Borchlorid und Trimethylbor mit elementarem Schwefel zur Umsetzung gebracht.

1. Reaktion von Borchlorid mit Schwefel

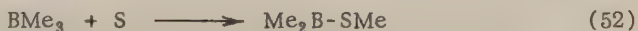
Bei der Einwirkung von BCl_3 auf Schwefel im Einschlussrohr konnte von $+20^\circ$ bis 135° keine Reaktion beobachtet werden (Versuch 16). Auch bei erhöhter Temperatur (6 Stunden bei 260°), bei der bereits die Aufspaltung des S_8 -Ringes zu langen Ketten erfolgt (Übergang von λ - in μ -Schwefel), reagiert BCl_3 nicht (Versuch 17). Daraus ist zu ersehen, dass der Abbau des S_8 -Ringes durch Borchlorid, wenn überhaupt, so erst bei wesentlich höheren Temperaturen erfolgt.

2. Reaktion von Trimethylbor mit Schwefel

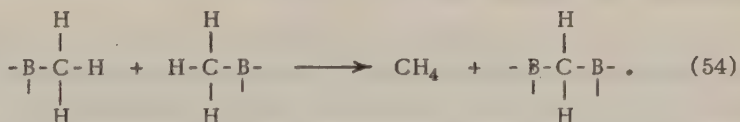
Versuche von H. NÖTH ¹⁵⁾ zeigten, dass man mit Hilfe von Tripropyl- und Tributylbor den S_8 -Ring abbauen kann. Bei diesen Reaktionen, die bei Rückflussbedingungen durchgeführt wurden, konnten die Verbindungen Pr_2B-SPr bzw. Bu_2B-SBu erhalten werden; ausserdem entstanden Wasserstoff, Olefine und weitere hochsiedende, nicht rein isolierbare Substanzen. Der Angriff des S_8 -Ringes

dürfte durch B-H-Verbindungen erfolgen, die sich, wie L. ROSENBLUM ²⁷⁾ zeigte, bei der pyrolytischen Zersetzung der höheren Boralkyle bilden. Trimethylbor beginnt sich nach J. GOUBEAU und R. EPPLE ²⁸⁾ bei etwa 400° zu zersetzen, so dass zu erwarten war, dass BMe₃ mit Schwefel erst bei verhältnismässig hohen Temperaturen zur Umsetzung kommt. In der Tat konnte bei 180° noch keine Reaktion festgestellt werden (Versuch 18).

Führt man die Umsetzung von BMe₃ mit Schwefel (Molverhältnis 1 : 4.5) bei 260° durch, so lässt sich schon rein äusserlich feststellen, dass eine Reaktion stattgefunden hatte (Versuch 19). An leichtflüchtigen Produkten entstanden Methan und Schwefelwasserstoff, jedoch kein Wasserstoff. Ausserdem konnte aus dem flüchtigen Anteil des Reaktionsgemisches die von A.B. BURG und R.I. WAGNER ³⁾ beschriebene Verbindung Methylmercapto-dimethylboran, Me₂B-SMe, isoliert werden, die sich wohl gemäss der Gleichung

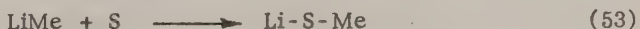


bildet ⁺). Diese Verbindung ist jedoch bei den angewandten Reaktionsbedingungen instabil ⁺⁺), was die geringe Ausbeute (ca. 25%) erklären könnte. Das Auftreten von Methan findet wohl seine Erklärung in einer Kondensationsreaktion nach:



Die H₂S-Entwicklung dürfte wohl dieselbe Ursache haben, wie sie der von F. SEEL ³⁰⁾ beschriebenen H₂S-Entwicklung aus Schwefel und Kohlenwasserstoffen (Paraffine) zu Grunde liegen. Aus dem Destillationsrückstand konnte keine weitere einheitliche Verbindung isoliert werden.

⁺) Diese Reaktion gleicht formal der Einwirkung von LiMe auf Schwefel, die, wie M. SCHMIDT und R. WÄGERLE ²⁹⁾ zeigte, nach



verläuft, während man hier zunächst die in Gl. (51) formulierte Addition zu S₈·BMe₃ durch elektrophilen Angriff auf das S₈-Molekül zu erwarten hat. Durch die hierbei auftretende Negativierung der Methylgruppen kann dann in zweiter Stufe der S₈-Ring durch nucleophilen Angriff vom CH₃⁻ aufgespalten und abgebaut werden.

⁺⁺) A.B. BURG und R.I. WAGNER geben an, dass eine Probe von 0.89 mMol Me₂B-SMe innerhalb von 71 Stunden bei 93° 0.04 mMol Gas abspalteten.

III. Reaktion von Borchlorid mit Schwefel-Chlor-Verbindungen und mit Dimethylamino-sulfanen

Sowohl der elementare Schwefel, als auch das Schwefelatom in einer Reihe von Schwefelverbindungen besitzt freie Elektronenpaare, über die sich BX_3 -Verbindungen anlagern könnten. So addiert sich z.B. Borchlorid an Dialkylsulfane R_2S ($R = \text{Ät, } i\text{-Bu}^{31})$, und $n\text{-Bu}^{32})$ zu Verbindungen $R_2S \cdot BCl_3$. Die Donorwirkung des Schwefelatoms lässt sich naturgemäss durch Variation der Liganden am Schwefel beeinflussen. So sollte man erwarten, dass Halogensulfane gegenüber BCl_3 schwächere Basen sind als Dialkylsulfane, die ihrerseits schwächere Basen als Aminosulfane sein sollten.

Aus diesem Grund wurden das Verhalten von Chlor-sulfanen und von Dimethylamino-sulfanen gegenüber Borchlorid untersucht.

1. Reaktion von Borchlorid mit Dichlor-sulfan SCl_2

Wie bereits erwähnt, gibt BCl_3 mit Dialkylsulfanen R_2S stabile Additionsverbindungen $R_2S \cdot BCl_3$. Ersetzt man die beiden Alkylgruppen durch Cl-Atome, so hat man auf Grund des induktiven Effektes der Cl-Atome eine Abnahme der Donorstärke des Schwefelatoms zu erwarten.

Wie festgestellt wurde, bildet BCl_3 , obgleich es, wie von C.M. BAX, A.R. KATRITZKY und L.E. SUTTON³³⁾ gezeigt wurde, eine stärkere Lewis-Säure als BF_3 ist, mit SCl_2 ^{†)} kein Addukt $SCl_2 \cdot BCl_3$ (Versuch 20). Allerdings gelingt es nicht, die beiden Komponenten durch fraktionierte Destillation quantitativ zu trennen. Zu berücksichtigen ist auch noch, dass das Dichlor-sulfan instabil ist und bei den Versuchsbedingungen bereits merklich in S_2Cl_2 und Cl_2 zerfällt^{††)}.

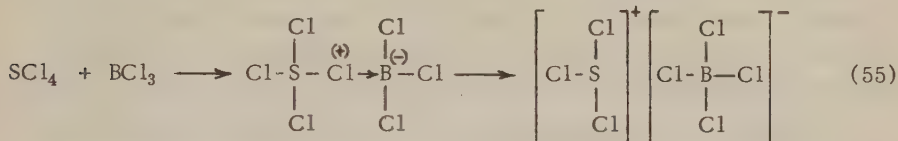
2. Reaktion von Borchlorid mit Schwefeltetrachlorid SCl_4

Im Gegensatz zu PCl_3 bildet PCl_5 mit Borchlorid das Addukt $PCl_5 \cdot BCl_3$, dem auf Grund der Untersuchungen von W.L. GROENEVELD und A.P. ZUUR³⁵⁾ die Struktur eines Tetrachlorophosphonium-tetrachloroborates, $(PCl_4)(BCl_4)$ zukommt. Während SF_2 mit BF_3 nicht reagiert, bildet SF_4 das bei RT in die Komponenten dissoziierte Addukt $SF_4 \cdot BF_3$ ³⁶⁾. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und dem IR-Spektrum kommt diesem Addukt die Struktur eines Trifluorsul-

†) Diese Umsetzung wurde trotz der grossen Zersetzlichkeit des SCl_2 durchgeführt, da dieses im HV bei tiefer Temperatur in Abwesenheit eines Lösungsmittels gehandhabt werden kann (vgl. S. 12).

††) Genaue Angaben über diesen Zerfall machen T.M. LOWRY und G. JESSOP³⁴⁾.

fonium-tetrafluoroborates, $(\text{SF}_3)(\text{BF}_4)$ zu ⁸). Auch für das SCl_4 könnte man in Analogie zur Bildung von $(\text{Me}_3\text{S})^+$, $(\text{Me}_2\text{SBr})^+$ und $(\text{SF}_3)^+$ -Ionen die Bildung von $(\text{SCl}_3)^+$ -Ionen erwarten, wobei die Tendenz zur Bildung der Trichlorsulfonium-Ionen in dem Übergang des Elektronendefizits am Schwefelatom im SCl_4 in ein Elektronenoktett des $(\text{SCl}_3)^+$ zu finden sein dürfte. In Gegenwart eines geeigneten Cl^- -Ionenacceptors, wie z.B. BCl_3 , sollte eine "Adduktbildung" möglich sein:



Diese Überlegung liess sich experimentell nicht verwirklichen (Versuch 21), da BCl_3 mit SCl_4 bei -60° nicht reagierte. Im Gegensatz zu BF_3 bildet BCl_3 mit SF_4 kein Addukt $\text{SF}_4 \cdot \text{BCl}_3$, da das SF_4 das BCl_3 zu $\text{BF}_3 \cdot \text{nCl}_\text{n$ fluoriert ³⁶):



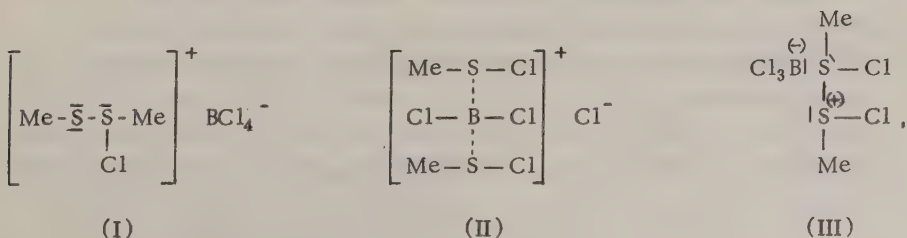
3. Reaktion von Borchlorid mit Methyl-chlor-sulfan MeSCl ; das Addukt $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$

Da Dichlor-sulfan mit Borchlorid keine Additionsverbindung liefert, Dialkyl-sulfane hingegen stabile Addukte bilden, wurde auch die Einwirkung von BCl_3 auf eine gemischte Verbindung, nämlich auf MeSCl untersucht.

Borchlorid setzt sich mit Methyl-chlor-sulfan bei -80° bis -60° glatt im Mol-verhältnis 1 : 2 nach



um (Versuch 22). Die feste, im HV bei RT sublimierende Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich, riecht unangenehm und raucht an die Luft gebracht. Obgleich sich bei der Hydrolyse Dimethyldisulfan Me_2S_2 bildet, kann man daraus keine Entscheidung für eine der folgenden Strukturformeln treffen:

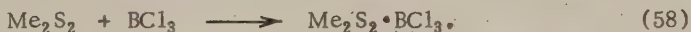


da auch bei der Hydrolyse von MeSCl Dimethyl-disulfan entsteht ⁺). Formel (III) würde am besten mit der Flüchtigkeit übereinstimmen, da es leicht in die leichtflüchtigen Komponenten zerfallen könnte.

4. Reaktion von Borchlorid mit Dimethyl-disulfan Me_2S_2 ; das Addukt $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$ und seine thermische Zersetzung

Dimethyl-disulfan Me_2S_2 bildet mit Diboran, im Gegensatz zu Dimethylsulfan Me_2S , kein Addukt ³⁾. Demnach ist die Donorstärke des Me_2S_2 wesentlich geringer als die des Me_2S .

Wie festgestellt wurde, reagiert Dimethyl-disulfan hingegen mit Borchlorid glatt im Molverhältnis 1 : 1 (Versuch 23):



Das Addukt ist eine bei 10° schmelzende, farblose Flüssigkeit (0° -Tension 2,6 Torr), die sich beim Erhitzen auf 100° zersetzt (Versuch 24). Neben unzersetzten Ausgangsmaterial wurde eine kleine Menge farbloser Kristalle isoliert, die als die Verbindung MeSBCl_2 identifiziert werden konnte. Die Bildung erfolgte wohl nach



wobei das bereits bei RT nicht beständige MeSCl bei 100° zu Folgereaktionen Anlass gibt; es entsteht ein dunkelbrauner, nichtflüchtiger, S, B und Cl enthaltender Rückstand.

5. Reaktion von Borchlorid mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R_2NSMe

a) Darstellung und allgemeine Eigenschaften der Verbindungen Me_2NSMe und $\text{Ät}_2\text{NSMe}$

Aromatische Aminosulfane (Sulfonylamine) der allgemeinen Form R_2NSPh ($\text{R} = \text{Alkylrest}$, H) sind seit langem bekannt ⁺⁺), aliphatische Aminosulfane R_2NSR hingegen sind noch wenig untersucht. Die bisher niedrigsten Homologen sind die von R.T. MAJOR und L.H. PETERSON ³⁸⁾ durch Aminolyse der entsprechenden Rhodano-sulfane dargestellten Verbindungen $\text{Ät}_2\text{NSÄt}$ und Pr_2NSPr .

⁺) Siehe Fussnote S. 24

⁺⁺) Einen Überblick über die aromatischen Aminosulfane gibt N. KHARASCH ³⁷⁾.

Schliesslich ist auch noch die Verbindung $\text{Me}_2\text{NSCMe}_3$ bekannt ³⁹). Dialkylamino-methyl-sulfane, R_2NSMe , waren bisher wohl deshalb unbekannt, weil das Methyl-chlor-sulfan MeSCl 1950 erstmals dargestellt wurde ⁴⁰) und wegen seiner grossen Zersetzlichkeit schwer handzuhaben ist.

Durch Einwirkung von Dimethyl- und Diäthylamin auf Methyl-chlor-sulfan bei tiefer Temperatur wurden nun erstmals die Verbindungen Me_2NSMe und $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ dargestellt.

Die Dimethylaminolyse des Methyl-chlor-sulfans verläuft bereits bei -60° äusserst heftig (Versuch 25) und liefert das Dimethylamino-methyl-sulfan Me_2NSMe in mässiger Ausbeute nach:



Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit (Sdp. 32° - 34° /75 Torr, 0° -Tension 20.9 Torr), die Quecksilber langsam angreift, so dass eine Aufnahme der Dampfdruckkurve nicht möglich war.

Das Diäthylamino-methyl-sulfan $\text{Ät}_2\text{NSÄt}$ bildet sich aus MeSCl und $\text{Ät}_2\text{NH}$ (Versuch 26) in etwa 70proz. Ausbeute nach:



Es ist ebenfalls eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit (Sdp. 63° - 64° /80 Torr, 0° -Tension 3.6 Torr). Auf Grund der gefundenen Dampfdrucke im Temperaturbereich von 0° bis 55° errechnet sich für die Verbindung $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ die Dampfdruckgleichung zu:

$$\log p_{\text{mm}} = 7.9812 - \frac{2029.3}{T}.$$

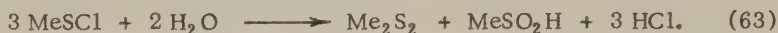
Daraus ergibt sich die molare Verdampfungswärme zu 9257 cal, die Troutonsche Konstante zu 23,2 cal/Grad und der extrapolierte Siedepunkt zu 124.7° .

Bei beiden Umsetzungen (Versuche 25 und 26) konnte als Nebenprodukt Dimethyldisulfan isoliert werden.

Die Dialkylamino-methyl-sulfane werden bei RT von Wasser und Alkali nur sehr langsam angegriffen, mit verdünnter Säure dagegen tritt rasch Hydrolyse ein. Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure entstehen Dimethyldisulfan, Dialkylamin-hydrochlorid und weitere schwefelhaltige Produkte. Der Angriff der Salzsäure erfolgt an der S-N-Bindung:



Das so entstandene Methyl-chlor-sulfan wird jedoch sofort (über die Stufe der instabilen Methylsulfensäure) unter Bildung von Dimethyl-disulfan und weiterer schwefelhaltiger Verbindungen hydrolysiert⁺). Auf Grund der Hydrolyse von Phenyl-chlor-sulfan PhSCl⁴²⁾ und Trifluormethyl-chlor-sulfan CF₃SCl⁴³⁾ kann man aus Analogiegründen folgende Reaktion annehmen:



Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit den Dialkylamino-methyl-sulfanen wird im Kap. VIII, 1a beschrieben.

b) Reaktion von Borchlorid mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R₂ NSMe

Borchlorid reagiert mit Dimethylamino-methyl-sulfan Me₂NSMe bei einer Temperatur von -35° in heftiger Reaktion im Molverhältnis 3 : 2 (Versuch 27) unter Bildung eines weissen Festproduktes. Aus dem flüchtigen Reaktionsgemisch konnte, neben unverbrauchtem BCl₃, unreines (MeSCl)₂·BCl₃ isoliert werden. Aus dem nichtflüchtigen Rückstand wurde dimeres Me₂NBCl₂ isoliert. Auf Grund des Umsetzungsverhältnisses, des Ergebnisses der Reaktion von BCl₃ mit MeSCl, und des Befundes, dass sich die Verbindung (Me₂NBCl₂)₂ isolieren lässt, kann der Reaktionsverlauf folgendermassen angegeben werden:



Dieses BCl₃-Addukt ist nicht fassbar, es reagiert sofort weiter nach:



Die Gesamtreaktion ist dann



in Übereinstimmung mit dem beobachteten Umsetzungsverhältnis.

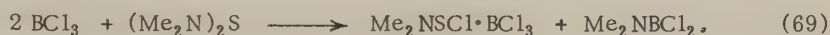
Borchlorid reagiert mit der Verbindung Ät₂NSMe wie mit dem Dimethylamino-homologen bei -35° in heftiger Reaktion im Molverhältnis 3 : 2 (Versuch 28). Aus dem Reaktionsgemisch konnte die Verbindung Ät₂NBCl₂ (das im Gegensatz zu dem Dimethyl-chlorborazan nicht dimerisiert⁴⁴⁾ und das Addukt (MeSCl)₂·BCl₃ isoliert werden. Die Gesamtreaktion verläuft also auch hier nach:

⁺) Eine Übersicht über die möglichen schwefelhaltigen Produkte bei der Hydrolyse von MeSCl geben A. SCHÖBERL und A. WAGNER⁴¹⁾, S. 276.



6. Reaktion von Borchlorid mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

BCl_3 reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei -60° im Molverhältnis 2 : 1 (Versuch 29). Auf Grund des auftretenden uneinheitlichen Reaktionsgemisches (gelbliche Flüssigkeit, Tension etwa 15 Torr bei 20° , und weisse Kristalle) kann mit Sicherheit das Vorliegen der Additionsverbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{ BCl}_3$ ausgeschlossen werden. Obwohl aus dem Reaktionsgemisch keine reine Verbindung zu isolieren war, kann man auf Grund der Reaktion von BCl_3 mit R_2NSMe annehmen, dass die Umsetzung wie folgt verläuft:



IV. Reaktion von Dipropyl- und Dibutylborchlorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Wie die vorhergehenden Versuche zeigten, kann die S-N-Bindung in den Dimethylamino-sulfanen durch Borchlorid gespalten werden. Die Trennung der entstehenden Spaltprodukte bereitete jedoch infolge von Additionsreaktionen der Spaltprodukte grosse Schwierigkeiten. Eindeutigere Verhältnisse waren zu erwarten, wenn man das trifunktionelle BCl_3 durch ein monofunktionelles Dialkylborchlorid R_2BCl ersetzt. Aus diesem Grund haben wir die Einwirkung von Dipropyl- und Dibutylborchlorid auf die Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ untersucht, während die Verbindungen Me_2NSMe und $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NSMe}$ hierbei ausser acht gelassen wurden, da die Umsetzungen bereits mit Borchlorid eindeutige Verhältnisse ergeben hatten.

1. Reaktion von Dialkylborchloriden R_2BCl mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

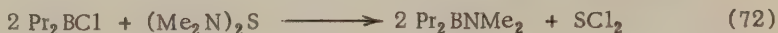
Dipropylborchlorid reagiert mit Bis(dimethylamino)-sulfan in exothermer Reaktion (Versuch 30). Eine Adduktbildung nach



konnte bei tiefer Temperatur nicht beobachtet werden. Bei RT verfärbt sich das Reaktionsgemisch gelbbrot, was für die Bildung von Chlorsulfanen charakteristisch ist. Bei der Umsetzung entsteht Dimethylamino-dipropyl-boran Pr_2BNMe_2 und Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl nach:



Eine Spaltung der zweiten S-N-Bindung des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und damit eine Reaktion nach



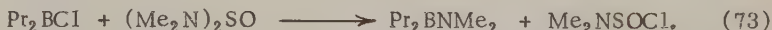
tritt jedoch selbst bei 80° nicht ein.

In gleicher Weise spaltet auch die Butylverbindung Bu_2BCl das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ zu Dimethylamino-dibutyl-boran Bu_2BNMe_2 und Dimethylamino-chlorsulfan Me_2NSCl (Versuch 31). Wegen der in diesem System günstiger liegenden Siedepunkte gelingt die Trennung in die beiden Komponenten glatt; sie werden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

In dieser Spaltungsreaktion besitzt man eine neue Darstellungsmethode für die Verbindung Me_2NSCl , die sich sicher auf andere homologe Verbindungen übertragen lässt.

2. Reaktion von Dipropylborchlorid Pr_2BCl mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$

Wie die beiden vorhergehenden Versuche ergaben, ist die Spaltung der S-N-Bindung durch Dialkylborchloride R_2BCl auf Aminosulfane $(\text{R}_2\text{N})_2\text{S}$ beschränkt, die entstehenden Amino-chlorsulfane R_2NSCl reagieren nicht mehr weiter. Auch das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ reagiert mit Pr_2BCl glatt unter Spaltung nur einer S-N-Bindung (Versuch 32) nach:



Auch hier lässt sich die zweite S-N-Bindung, trotz einstündigen Erwärmens auf 90° nicht lösen. Eine der Spaltung vorangehende Adduktbildung konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die Reaktion nach Gl. (73) ist zugleich eine neue Methode zur Darstellung der Verbindung Me_2NSOCl , die sicher zur Darstellung homologer Verbindungen anwendbar ist.

Weitere Methoden zur Darstellung dieser Verbindungsklasse beruhen auf der Einwirkung von SOCl_2 auf die Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$, $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{H}$ und ÄtOPCINMe_2^+ .

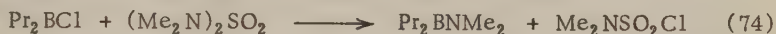
3. Reaktion von Dipropylborchlorid Pr_2BCl mit Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

In der Reihe $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ nimmt der Säureamidcharakter der S-N-Bindung beträchtlich zu. Gleichlaufend damit geht eine

⁺) Siehe A. DORLARS ⁴⁵⁾, S. 734-735.

Abnahme der Basizität des Stickstoffatoms, d.h. eine Abnahme des nucleophilen Charakters. Die S-N-Bindung sollte deshalb in der obigen Reihe von links nach rechts zunehmend schwerer zu spalten sein.

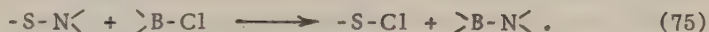
Lässt man Pr_2BCl auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ bei RT einwirken, so beobachtet man keine Reaktion (Versuche 33). Auch nach längerem Erhitzen auf 100° liessen sich die Ausgangsmaterialien zurückgewinnen. Eine Reaktion nach



findet also nicht statt.

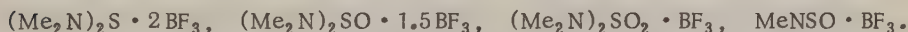
V. Reaktion von Borfluorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass sich die Schwefel-Stickstoff-Bindung durch die Borchloride BCl_3 und R_2BCl spalten lässt. Dabei kommt es letztlich zu einem Ligandenaustausch nach:



Es tritt nun die Frage auf, ob diese Spaltungsreaktion nicht auch mit anderen Borhalogeniden durchführbar sei. Da auch Dipropylborbromid mit Bis(dimethylamino)-sulfan, wie ein Handversuch zeigte, in exothermer Reaktion nach Gl. (75) reagiert, wurde die Umsetzung mit Borfluorid untersucht.

A.B. BURG und H.W. WOODROW¹²⁾ berichteten 1953 über die Einwirkung von Borfluorid auf einige Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Sie beschrieben eine Reihe von Addukten, die BF_3 mit diesen Verbindungen bildet:



Von diesen Addukten soll das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2\text{BF}_3$ selbst bei 165° noch völlig stabil sein. Diese Beobachtung widerspricht der mit BCl_3 bzw. R_2BCl gemachten Erfahrung, wonach die S-N-Bindung glatt gespalten wird, da man annehmen kann, dass sich ein zunächst gebildetes, bei RT stabiles BF_3 -Addukt bei so hoher Temperatur analog Gl. (75) zersetzt.

Zur Klärung dieser Frage wurde die Einwirkung von Borfluorid auf die Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ erneut untersucht.

1. Reaktion von Borfluorid mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$:
das "Addukt" $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BF}_3$

Nach A.B. BURG und H.W. WOODROW ¹²⁾ reagiert BF_3 bei RT unstöchiometrisch mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ zu festen Addukten, z.B. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 1.45 \text{BF}_3$. Erst bei 100° sollen sich 2 Mol BF_3 zu dem "Addukt" $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BF}_3$ umsetzen, das beim Erhitzen im HV auf 165° eine Spur BF_3 abgeben, sonst aber unverändert bleiben soll. Weitere Eigenschaften dieser Verbindung wurden nicht angegeben.

a) Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im HV

Die eigenen Untersuchungen führten zu Ergebnissen, die denen von BURG und WOODROW in wesentlichen Punkten widersprechen. So reagiert zwar BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei RT etwa im Molverhältnis 2 : 1; bei erhöhter Temperatur unter BF_3 -Atmosphäre wurde keine weitere BF_3 -Aufnahme beobachtet (Versuch 34). Obgleich auf Grund der Stoffbilanz dem Reaktionsprodukt somit die Bruttozusammensetzung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BF}_3$ zukommt und damit den Angaben der beiden Autoren zu entsprechen erscheint, besteht es aber aus mindestens zwei Komponenten, nämlich einem braunen, zähen Öl und weissen rautenförmigen Kristallen. Diese Kristalle lassen sich im HV durch Sublimation bei erhöhter Temperatur von dem uneinheitlichen Reaktionsgemisch abtrennen, wobei der ölige Rückstand zäher und dunkler wird. Das Sublimat konnte als $(\text{Me}_2\text{NBF}_2)_2$ identifiziert werden. Dieses Ergebnis entspricht damit dem bei der BCl_3 -Umsetzung gefundenen, wonach die Borhalogenide die S-N-Bindung spalten. Ein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BF}_3$ liess sich nicht bestätigen. Es scheint, dass sich BURG und WOODROW von der Bruttoreaktion und dem Befund, dass sich aus dem Reaktionsprodukt bei erhöhter Temperatur kein BF_3 abdestillieren liess, zu der Annahme eines stabilen Adduktes verleiten liessen.

b) Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Petroläther

Bei der Einwirkung von Borhalogeniden auf Silazane $\text{R}_3\text{Si-N<}$ erhält man nach H. NÖTH ¹⁵⁾ nur mit BF_3 instabile, jedoch isolierbare BF_3 -Addukte, während es nicht gelang, BCl_3 -Addukte zu fassen. Da ein BCl_3 -Addukt des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ nicht gefasst werden konnte, war eine Adduktbildung bei der Umsetzung von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ unter schonenderen Bedingungen zu erwarten. Hierzu arbeitet man in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z.B. Benzol oder Petroläther.

α) Das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ und seine Eigenschaften

Leitet man gut getrocknetes BF_3 -Gas in eine auf 0° gekühlte Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Petroläther ein, so fällt eine gelbliche Festsubstanz aus (Versuche 35 und 36). Auch in Gegenwart von überschüssigem BF_3 wird von dem Bis(di-

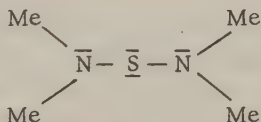
methylamino)-sulfan nur so viel aufgenommen, als der Reaktionsgleichung



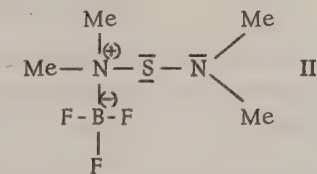
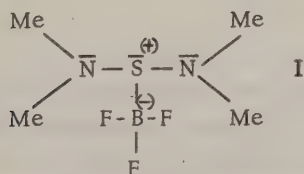
entspricht. Durch das Arbeiten im inerten Lösungsmittel gelang es also, das Mono-BF₃-Addukt (Me₂N)₂S · BF₃ herzustellen. Es ist eine gelbliche, an der Luft sofort zerfließende Substanz, die bei 65° schmilzt und sich bei 85°-90° in stark exothermer Reaktion zersetzt. Hierbei bilden sich Stoffgemische uneinheitlicher Zusammensetzung, von gelbbrauner, flüssiger, zähflüssiger und fester Beschaffenheit. Obgleich sich ein Teil dieser Zersetzungsprodukte im HV destillieren lässt, gelang es nicht, eine einheitliche Fraktion abzufangen. Eine Klärung des Zersetzungsverlaufes war daher nicht möglich. Auch bei dem Versuch, die Zersetzung des Adduktes (Me₂N)₂S · BF₃ in BF₃-Atmosphäre durchzuführen, traten keine einheitlichen Reaktionsprodukte auf (Versuch 37). Die Zersetzung beginnt ebenfalls bei 85°-90°. Im Verlauf der Umsetzung wird je Mol Addukt 1/2 Mol BF₃ aufgenommen und zwar wieder unter Bildung der oben erwähnten, uneinheitlichen Stoffe.

β) Die Struktur der Verbindung (Me₂N)₂S · BF₃

Obgleich im (Me₂N)₂S der Lewis-Säure BF₃ vier freie Elektronenpaare zur Anlagerung zur Verfügung stehen



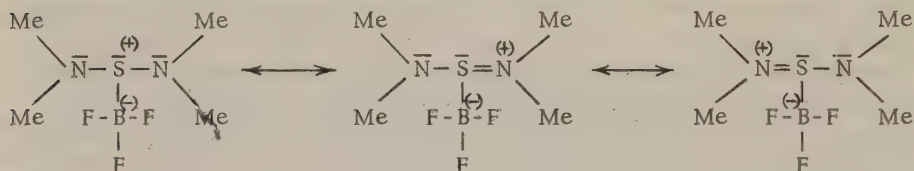
reagiert nur ein Mol BF₃ mit einem Mol dieser Verbindung unter Bildung des bei RT stabilen Adduktes (Me₂N)₂S · BF₃. Diesem überraschenden Ergebnis wird man am einfachsten durch die Annahme gerecht, dass das Addukt die Struktur I besitzt.



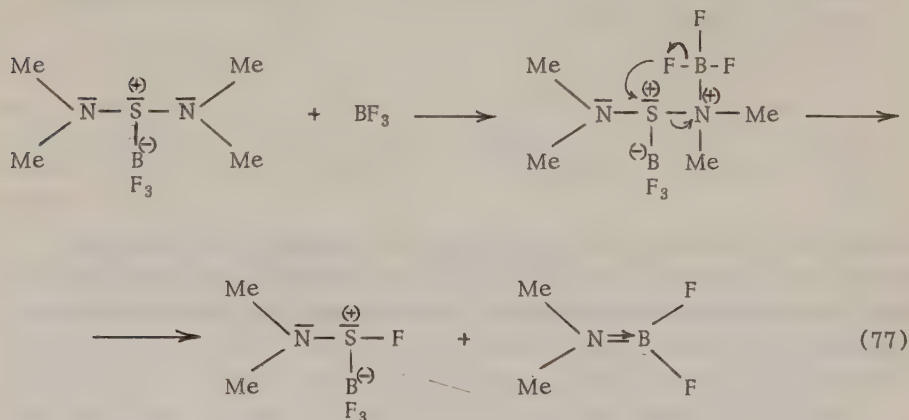
Würde sich das BF₃ am Stickstoffatom anlagern, dann sollte man erwarten, dass die von BURG und WOODROW beschriebene "Di-BF₃-Verbindung" (Me₂N)₂S · 2 BF₃

existieren sollte, da durch die Anlagerung eines BF_3 zu dem Addukt II die Basizität der zweiten Me_2N -Gruppe nicht soweit geschwächt werden sollte, dass diese einer Anlagerung von BF_3 unzugänglich wäre.

Das Auftreten von Me_2NBF_2 bei der Umsetzung von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im HV spricht gleichfalls für die Struktur I. Durch die BF_3 -Anlagerung am Schwefelatom werden nämlich die Stickstoffatome schwächer basisch, da diese mit dem Sulfonyum-Schwefelatom $d_\pi-p_\pi$ -Doppelbindungen eingehen können, wodurch eine gewisse Mesomeriestabilisierung von I möglich wird:



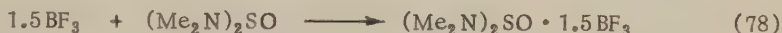
Bei BF_3 -Überschuss kann das zweite BF_3 -Molekül am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms angreifen. Hierdurch erhält nicht nur das Schwefelatom, sondern auch das Stickstoffatom eine positive Ladung, was zu einer Schwächung der Schwefel-Stickstoff-Bindung und letztlich zu deren Spaltung führt:



Eine weitere Bestätigung für die Anlagerung des BF_3 -Moleküls an das S-Atom des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ findet man im IR-Spektrum dieser Verbindung (s. Kap. X). Neben C-H-, B-F-, C-N- und N-S-Frequenzen findet sich eine neue Bande bei 906 cm^{-1} , die der $\text{B} \leftarrow \text{S}$ -Bindung zuzuordnen ist. Die Abwesenheit einer $\text{B} \leftarrow \text{N}$ -Frequenz spricht gleichfalls für die oben angegebene Struktur I des Adduktes $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$.

2. Reaktion von Borfluorid mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$; das "Addukt" $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5 \text{BF}_3$

Bei der Einwirkung von BF_3 -Gas auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ werden, unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Adduktes $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$, entsprechend der Reaktionsgleichung



1,5 Mol BF_3 je Mol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ aufgenommen (Versuche 38 und 39). Die von A.B. BURG und H.W. WOODROW ¹²⁾ gemachten Angaben bezüglich dieser Umsetzung können bestätigt werden.

Belässt man die Verbindung längere Zeit im HV an der laufenden Pumpe, so wird kein Borfluorid abgegeben, während man auf Grund der von den beiden Autoren für diese Verbindung angegebenen Dissoziationsdrucke erwarten sollte, dass auch bei RT im HV laufend BF_3 abgegeben wird.

Die Verbindung " $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5 \text{BF}_3$ " schmilzt bei 43° und zersetzt sich bei erhöhter Temperatur zu braunen Schmierem, aus denen keine definierte Verbindung zu isolieren war. Im Gegensatz dazu stehen die Angaben von A.B. BURG und H.W. WOODROW ¹²⁾, nach denen das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5 \text{BF}_3$ auch bei 105° noch fest sein soll.

Die Frage, ob $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5 \text{BF}_3$ ein wahres Addukt oder bereits eine Umwandlungs- oder Zersetzungsprodukt ist, lässt sich noch nicht beantworten. Auf Grund des IR-Spektrums (s. Kap. X), das im Gegensatz zu dem Spektrum des Ausgangsmaterials $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ breite, verwaschene Linien zeigt, könnte man eher auf Zersetzungsprodukte schließen. Das IR-Spektrum des Adduktes zeigt jedoch die Anwesenheit von koordinativen B-O- und B-N-Bindungen an, während eine koordinative B-S-Bindung nicht mit Sicherheit angenommen werden kann, da das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ im gleichen Bereich stark absorbiert.

3. Reaktion von Borfluorid mit Tetramethyl-sulfonylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ das "Addukt" $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$

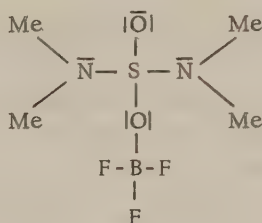
In Übereinstimmung mit dem Ergebnis von A.B. BURG und H.W. WOODROW ¹²⁾ bildet sich bei der Umsetzung von Borfluorid mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ in Pentan nach der Reaktionsgleichung



das Mono- BF_3 -Addukt (Versuche 40 und 41). Es ist eine weisse, sehr hygroskopische

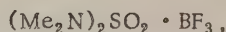
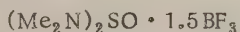
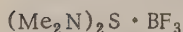
Festschubstanz, die bei 100°-105° unter Zersetzung schmilzt. Die thermische Zersetzung wurde nicht näher untersucht.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung (s.Kap.X) zeigt eine ausgeprägte Frequenz für die koordinative B-O-Bindung, während sich keine Anhaltspunkte für eine B-N- oder B-S-Bindung finden. Demnach besitzt das Addukt wohl die Struktur:

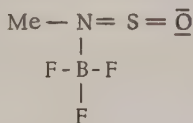


4. Deutung der Reaktionen von Borfluorid mit Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

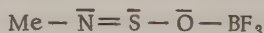
In der Reihe der BF_3 -Addukte



soll die thermische Stabilität auf Grund von Dampfdruckmessungen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt abnehmen, A.B. BURG und H.W. WOODROW ¹²⁾ nehmen an, dass das Borfluorid in allen Verbindungen am Stickstoffatom gebunden ist. Durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms an das Schwefelatom würde letzteres elektropositiver, was zu einer Verstärkung der S-N-Bindung führt, da durch die Beanspruchung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome durch das Schwefelatom eine Anlagerung von BF_3 erschwert wird. Die Nichtexistenz einer Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2\text{BF}_3$ wirft auf diese Schlussfolgerungen berechnigte Zweifel. Wie oben ausgeführt, liegt im Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ eine B-S-Bindung und in den Reaktionsprodukten $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5\text{BF}_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$ eine B-O-Bindung vor. Das BURG-WOODROWSche Argument, dass die B-N-Bindung vor einer B-O- bzw. B-S-Bindung vorgezogen wird, wird auf die Nichtexistenz einer Verbindung $\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$ ⁴⁶⁾ zurückgeführt, während $\text{MeNSO} \cdot \text{BF}_3$ mässig stabil sein soll. Letztere Verbindung soll die Struktur I besitzen, obgleich die Struktur II gegenüber I energetisch begünstigt sein dürfte.



I



II

zukommt, wurden bereits diskutiert. Wie ausgeführt, wird das Schwefelatom im Bis(dimethylamino)-sulfan durch den induktiven und mesomeren Effekt der Dimethylamino-Gruppen zum basischen Zentrum des Moleküls.

VI. Reaktion von Trimethylbor und Triphenylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Während die Verbindung $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{BMe}_3$ selbst bei -78° nicht existiert, gelingt es, das Addukt $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BMe}_3$ zu fassen ^{1, 46}), das jedoch nur bei tiefer Temperatur stabil ist und in der Gasphase vollständig dissoziiert.

Ersetzt man die Methyl-Gruppen in der Verbindung Me_2S durch Me_2N -Gruppen, so wird die Basizität des Schwefelatoms durch den induktiven Effekt der Me_2N -Gruppe und eventuell auch durch mesomere Effekte erhöht. Wie bereits erwähnt, reagieren die starken Lewis-Säuren BF_3 und BCl_3 entweder unter Adduktbildung oder unter Spaltung der S-N-Bindung. Unter den Borverbindungen BX_3 zählt Trimethylbor zu den schwächeren Lewis-Säuren. Sollte die oben angeführte Überlegung richtig sein, so müsste ein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BMe}_3$ stabiler sein als $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BMe}_3$. Deshalb wurde die Einwirkung von Trimethylbor und auch von Triphenylbor auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ untersucht.

1. Reaktion von Trimethylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Kondensiert man auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ überschüssiges BMe_3 und lässt auf RT auftauen, so bildet sich eine Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in BMe_3 (Versuch 42). Bei tiefer Temperatur destilliert jedoch das eingesetzte Trimethylbor nahezu vollständig ab; das Auftreten eines Adduktes konnte nicht beobachtet werden.

Für die Nichtexistenz des Adduktes kann die Basizität des Schwefels nicht verantwortlich gemacht werden, da ja das Addukt $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BMe}_3$ existiert. Möglicherweise wird die Adduktbildung durch das beträchtliche Raumbefürfnis der Me_2N -Gruppen verhindert, da eine starke F- und B-Spannung für ein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BMe}_3$ zu erwarten ist, die den durch die Basizitätserhöhung des Schwefels im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ gegenüber Me_2S erzielten Effekt überwiegen.

Obleich bei der Reaktion von BMe_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ innerhalb von Stunden eine Umsetzung nicht zu beobachten war, trat jedoch nach einjähriger Reaktionszeit bei RT eine Reaktion ein (Versuch 43). Das Umsetzungsverhältnis betrug dabei



Aus dem Reaktionsgemisch konnte Tetramethyl-borazen, $\text{Me}_2\text{B} \rightleftharpoons \text{NMe}_2$, isoliert werden. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich durch die Reaktionsgleichung



wiedergegeben. Ausser der Verbindung Me_2NBMe_2 konnten keine weiteren, reinen Produkte isoliert werden.

Da sich mit Trimethylbor kein Addukt fassen liess, wurde versucht, ein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$ mit der stärkeren Lewis-Säure Triphenylbor zu gewinnen.

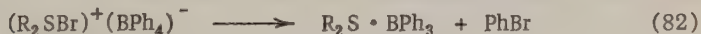
2. Reaktion von Triphenylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Auf BPh_3 wurde $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im Molverhältnis 1 : 1 in Gegenwart von Äther kondensiert (Versuch 44). Nach einer Rk.-Zeit von zwei Stunden bei RT konnte, nach Entfernung des Äthers, das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im HV fast vollständig wieder von dem nichtflüchtigen Triphenylbor abfraktioniert werden. Es hatte also keine Umsetzung stattgefunden.

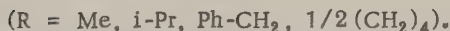
Nach H. BÖHME und E. BOLL⁴⁷⁾ gelingt es nicht, die BPh_3 -Addukte an Thioäther direkt aus den Komponenten herzustellen. Die Autoren konnten die Addukte $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$ in einfacher Weise durch Umsetzung des Thioäther-Dibromadduktes $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ (Dialkylbrom-sulfonium-bromid) mit Natrium-tetraphenylborat NaBPh_4 gewinnen:



I



II



Das bei dieser Reaktion primär entstehende Bromo-dimethylsulfonium-tetraphenylborat I, das nicht isoliert wurde, zerfällt in das Thioäther- BPh_3 -Addukt II, und Brombenzol.

Es wurde daher versucht, diese Reaktion auf das Bis(dimethylamino)-sulfan zu übertragen.

3. Darstellung der Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{X}_2$

a) Die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$

Lässt man Brom auf Bis(dimethylamino)-sulfan im Molverhältnis 1 : 1 in Benzol bei RT einwirken, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion unter Bildung von braunen, schmierigen Produkten (Versuch 45). Die gewünschte Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ liess sich nicht isolieren. Nach Entfernung des Benzols konnte aus dem Rückstand eine kleine Menge der bisher nicht näher beschriebenen Verbindung Dimethylamino-brom-sulfan, Me_2NSBr , erhalten werden, die sich wohl durch Zersetzung der intermediär gebildeten Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ nach

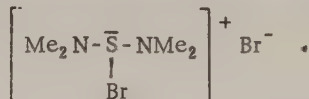


gebildet hatte. Das mitentstehende Me_2NBr , das ja instabil ist, gibt zu Folge-reaktionen Anlass (Bildung der braunen schmierigen Produkte). Da die Reaktion zu heftig verlief, wurde versucht, sie durch Arbeiten bei tieferer Temperatur und in grösserer Verdünnung zu mässigen.

Bei der Umsetzung von Brom mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im Molverhältnis 1 : 1 bei -5° in Äther (Versuch 46) konnte nach



die gesuchte Dibrom-Verbindung erhalten werden. Dass es sich bei dieser Verbindung nicht um ein einfaches Addukt handelt, wurde durch die Bestimmung der Leitfähigkeit in Nitrobenzol nachgewiesen. Diese lag dabei im Rahmen der bei Ammonium- und Phosphonium-Verbindungen gemessenen Werte. Somit kommt der Dibrom-Verbindung folgende Struktur zu:



Diese Verbindung ist der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Bis-(dialkylamino)-halogeno-sulfoniumhalogeniden. Das Bis(dimethylamino)-bromosulfoniumbromid $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ ist eine orangefarbene kristalline Substanz, die in Äther und Petroläther unlöslich, in Methanol jedoch gut löslich ist. Sie ist bei RT stabil und schmilzt bei 75° - 80° unter Zersetzung. Wie ein Vorversuch zeigte, wird bei der thermischen Zersetzung, die in stürmischer Reaktion vor sich geht, das Dimethylamino-brom-sulfan Me_2NSBr in kleiner Menge gebildet.

b) Die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$

Die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$ lässt sich analog der homologen Bromverbindung durch Reaktion von Chlor mit Bis(dimethylamino)-sulfan im Molverhältnis 1 : 1 bei -20° in Tetrachlorkohlenstoff nach



herstellen (Versuch 47). Es ist eine bei -15° stabile, gelblichgrüne, kristalline Substanz, die sich bereits oberhalb -10° unter Verflüssigung zersetzt; wegen dieser Eigenschaft wurde zur anschliessenden Umsetzung mit NaBPh_4 der stabileren Verbindung $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ der Vorzug gegeben.

Ob der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$ die Struktur $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SCl}]^+\text{Cl}^-$ zukommt, wie man aus Analogie zur entsprechenden Bromverbindung annehmen könnte, müssten weitere Untersuchungen zeigen.

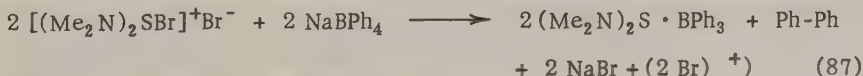
4. Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ mit NaBPh_4 ; die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$

Setzt man $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ mit NaBPh_4 in Methanol um (Versuch 48), so fällt unter Entfärbung der orange-roten Lösung ein weisser, bromfreier Niederschlag aus, der auf Grund der Analyse das gesuchte Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$ ist. Es ist eine in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser und verdünnter Lauge unlösliche Verbindung, die bei 252° unter Zersetzung schmilzt. Zu dem Reaktionsverlauf wurde mit H. BÖHME und E. BOLL⁴⁷⁾ angenommen, dass zunächst eine Reaktion nach



I

erfolgt, der sich die Zersetzung des gebildeten Tetraphenylborates I anschliesst, die zu dem Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$ führt. Diese Reaktion verläuft aber nicht analog Gl. (82) unter Bildung von Addukt und Brombenzol, da kein Brombenzol, sondern Diphenyl isoliert werden konnte. Die Gesamtreaktionsgleichung lautet somit:



Diese Umsetzung zeigt, dass BR_3 -Addukte des Bis(dimethylamino)-sulfans grundsätzlich möglich sind und ihre Darstellung auf geeigneten Wegen gelingt.

*) Bei dieser Reaktion tritt jedoch kein elementares Brom auf, da dieses offensichtlich das Lösungsmittel Methanol oxydiert; entsprechende Rk.-Produkte wurden nicht gefasst.

VII. Reaktion von Diboran mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Diboran ist im Vergleich zu Trimethylbor eine stärkere, im Vergleich zu BX_3 eine schwächere Lewis-Säure; bei den S-N-Verbindungen sind deshalb BH_3 -Addukte zu erwarten. Wie neuere Untersuchungen an Aminoverbindungen des Phosphors, Arsens, Siliziums und Bors ergaben ¹⁵⁾, kann man aus der Art der Zersetzung dieser BH_3 -Addukte Rückschlüsse auf ihre Struktur ziehen.

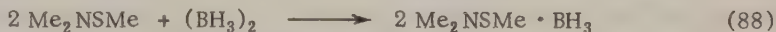
In den Aminosulfanen $(R_2N)SMe$ und $(Me_2N)_2S$ besitzen sowohl die Stickstoff- wie die Schwefelatome freie Elektronenpaare, weshalb sich nicht nur eine BH_3 -Gruppe, sondern auch mehrere addieren könnten.

Ausserdem wurde festgestellt, dass bei der thermischen Zersetzung der BH_3 -Addukte von Tetramethyl-diazan N_2Me_4 ⁴⁸⁾, Tetramethyl-diphosphan P_2Me_4 ^{48, 49)} und Tetramethyl-diarsan As_2Me_4 ¹⁵⁾ die Element-Element-Bindung gespalten wird, ebenso wie die Element-Stickstoff-Bindung in P-N- ⁵⁰⁾, As-N- ⁵¹⁾ und B-N-Verbindungen ¹⁵⁾ durch das addierte BH_3 gelöst wird. Deshalb war es von besonderem Interesse, die Einwirkung von Diboran auf Amino-Schwefelverbindungen eingehend zu untersuchen.

1. Reaktion von Diboran mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R_2NSMe

a) Reaktion von Diboran mit Dimethylamino-methyl-sulfan Me_2NSMe ; das Addukt $Me_2NSMe \cdot BH_3$ und seine thermische Zersetzung

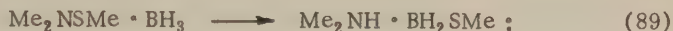
Setzt man Dimethylamino-methyl-sulfan mit überschüssigem Diboran bei -40° um, so wird nach der Reaktionsgleichung



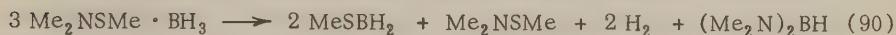
nur eine BH_3 -Gruppe angelagert (Versuch 49). Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei RT im HV nur sehr schwer bewegen lässt. Bei der Umsetzung entsteht in untergeordnetem Masse Wasserstoff (4% bei -40° in 5^h, bezogen auf eingesetztes Me_2NSMe).

Beim Erhitzen auf 120° (2 Tage) entsteht Wasserstoff und eine im HV bei RT leichtbewegliche Flüssigkeit, die, bis auf einen nur geringen öligen Rückstand, aus dem Rk.-Gefäss abdestilliert werden konnte. Aus dieser Flüssigkeit konnte Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$ und N-Dimethyl-B-methyl-mercapto-borazan $Me_2NH \cdot BH_2SMe$ isoliert werden. Eine quantitative Trennung war wegen der nahe beieinander liegenden Tensionen (0° -Tension 8 bzw. 6 Torr) nicht möglich, so dass die beiden Verbindungen nur in geringer Menge tensionsrein erhalten werden konnten.

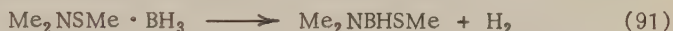
Die Bildung des N-Dimethyl-B-methylmercapto-borazans erfolgt aus dem BH_3 -Addukt durch Umlagerung nach



demzufolge wurde also die S-N-Bindung reduktiv gespalten. Das Auftreten von Wasserstoff lässt sich durch die Bildung von Bis(dimethylamino)-boran nach

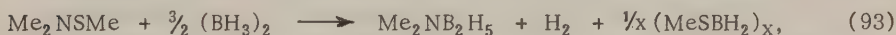


und von, bei diesem Versuch nicht fassbarem, Dimethylamino-methylmercapto-boran nach



erklären.

Eine weitere Umsetzung von Me_2NSMe mit $(\text{BH}_3)_2$ (im Überschuss) wurde bei 110° durchgeführt, um die Bildung von Bis(dimethylamino)-boran zu verhindern (Versuch 50). Bei der Reaktion entstand, neben Wasserstoff, das gesuchte Dimethylamino-methylmercapto-boran Me_2NBHSM und, als Nebenprodukt, Dimethylamino-diboran $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$. Diese Borverbindungen bilden sich gemäss den Gleichungen



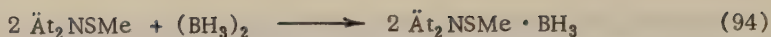
wobei in beiden Reaktionen das Addukt $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ und dessen Umlagerungsprodukt $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ (nach Gl. (88) und (89) durchlaufen wird.

Aus den Versuchsergebnissen kann man schliessen, dass bei der thermischen Zersetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ bei höherer Temperatur bessere Ausbeuten an Me_2NBHSM zu erzielen sind. Diesbezügliche weitere Untersuchungen wurden mit dem leichter zugänglichen Diäthylamino-methyl-sulfan, $\text{Ät}_2\text{NSMe}$, durchgeführt.

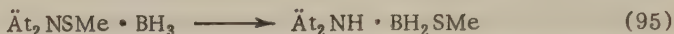
b) Reaktion von Diboran mit Diäthylamino-methyl-sulfan $\text{Ät}_2\text{NSMe}$

α) Die Verbindungen $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$

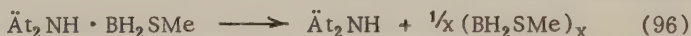
Auch das Diäthylamino-methyl-sulfan lagert Diboran bei -20° in glatter Reaktion nach



an (Versuche 51 und 52). Erwärmt man dieses Addukt auf RT, so tritt, wie das Auftreten der N-H-Frequenz im IR-Spektrum deutlich zeigt, eine Umlagerung nach



ein. Das gebildete N-Diäthyl-B-methylmercapto-borazan $\text{Ät}_2 \text{ NH} \cdot \text{BH}_2 \text{ SMe}$ ist eine unterhalb 0° schön kristalline, weisse Substanz, die bei 1° schmilzt und im HV bei RT nicht destillabel ist. Bei leichter Temperaturerhöhung tritt langsam eine Dissoziation nach



ein $^+$), eine Bestimmung der Dampfdruckkurve ist deshalb nicht möglich.

β) Thermische Zersetzung von $\text{Ät}_2 \text{ NH} \cdot \text{BH}_2 \text{ SMe}$; die Verbindung $\text{Ät}_2 \text{ NBHSMe}$

Im Gegensatz zu $\text{Me}_2 \text{ NH} \cdot \text{BH}_2 \text{ SMe}$ verläuft die thermische Zersetzung der Diäthyl-Verbindung $\text{Ät}_2 \text{ NH} \cdot \text{BH}_2 \text{ SMe}$ wesentlich einheitlicher.

Erhitzt man die Verbindung $\text{Ät}_2 \text{ NH} \cdot \text{BH}_2 \text{ SMe}$ auf 200° (Versuch 53), so ist noch keine Umsetzung erkennbar, da die Flüssigkeit immer noch einen Smp. von 1° hat. Bei 280° hingegen wird jedoch Wasserstoff entwickelt (innerhalb von 12 Stunden 85,5% d.Th.). Das Rk.-Produkt ist im Gegensatz zu dem Ausgangsprodukt $\text{Ät}_2 \text{ NH} \cdot \text{BH}_2 \text{ SMe}$ bei RT im HV beweglich. Bei dieser Umsetzung konnte die neue Verbindung Diäthylamino-methylmercapto-boran, $\text{Ät}_2 \text{ NBHSMe}$ (Ausbeute 81,7%) und als Nebenprodukt N-Diäthyl-borazen ($\text{Ät}_2 \text{ NBH}_2$) $_2$ erhalten werden.

Das Diäthylamino-methylmercapto-boran $\text{Ät}_2 \text{ NBHSMe}$ ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit; Smp. -122° , 0° -Tension 3 Torr. Das IR-Spektrum wird in Kap. X beschrieben.

Die Umsetzungen von Diboran mit Dialkylamino-methyl-sulfanen $\text{R}_2 \text{ NSMe}$ zeigen, dass nur eine BH_3 -Gruppe je Molekül angelagert wird und nicht, wie z.B. bei den Verbindungen $\text{P}_2 \text{ Me}_4$ und $\text{Me}_2 \text{ P NMe}_2$ ^{49, 50}) zwei BH_3 -Gruppen je Molekül. Die BH_3 -Gruppe kann entweder am Schwefel- oder am Stickstoffatom

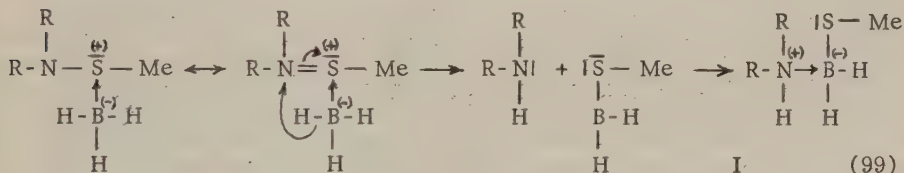
$^+$) Vergleiche die von A.B. BURG und R.I. WAGNER ³⁾ beschriebene Verbindung $\text{MeSBH}_2 \cdot \text{NÄt}_3$, die ebenfalls dissoziiert nach:



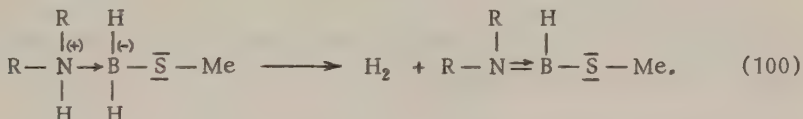
der Verbindung R_2NSMe gebunden werden. Wie bereits angeführt, gehen die BH_3 -Addukte nach



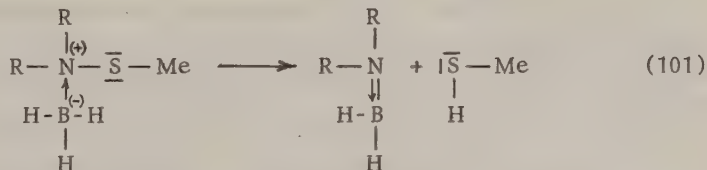
leicht in die entsprechenden Borazane über. Dies ist ein Beweis dafür, dass die BH_3 -Gruppe nicht am Stickstoff-, sondern am Schwefelatom gebunden ist, da man die leichte Umlagerung als eine Spaltung der S-N-Bindung durch Hydridverschiebung auffassen kann, wobei über die Zwischenstufe $R_2NH + MeSBH_2$ das N-Dialkyl-B-methylmercaptoborazan I entsteht:



In dem auf diese Weise gebildeten Borazan I besitzen die am Bor gebundenen H-Atome eine negative Partialladung, das am Stickstoff gebundene H-Atom eine positive, so dass bei erhöhter Temperatur in der bei den Borazanen bekannten Weise Wasserstoff unter Borazanbildung abgespalten wird:



Würde die BH_3 -Gruppe am N-Atom des R_2NSMe angelagert sein, so sollte man eine Spaltung der S-N-Bindung nach



erwarten. Gegen diese Spaltung und damit gegen diese Art der BH_3 -Anlagerung spricht, dass bei den Umsetzungen nie Methylmercaptan, $MeSH$ auftrat.

Die Entstehung von $(Me_2N)_2BH$, $Me_2NB_2H_5$ (bei der Umsetzung von $(BH_3)_2$ mit Me_2NSMe) und $(\ddot{A}t_2NBH_2)_2$ (bei der Umsetzung von $(BH_3)_2$ mit $\ddot{A}t_2NSMe$)

kann man auf Nebenreaktionen zurückführen.

2. Reaktion von Diboran mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

a) Umsetzung ohne Lösungsmittel

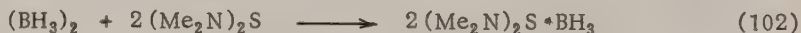
Bei dem Versuch, ein BH_3 -Addukt der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ herzustellen, wurde überschüssiges Diboran mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, das in möglichst dünner Schicht im Einschlussrohr einkondensiert worden war, bei RT zur Reaktion gebracht (Versuche 54 und 55). Die beobachteten Umsetzungsverhältnisse waren keine ganzzahligen. Wenngleich die primäre Bildung der Addukte $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2\text{BH}_3$ nicht ausgeschlossen werden kann, lässt sich jedoch folgern, dass diese unter den vorliegenden Rk.-Bedingungen bereits instabil sind. Bei den Umsetzungen traten nämlich neben überschüssigem Diboran noch Wasserstoff, Dimethylamino-diboran $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ und Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ auf. Demnach müssen bereits bei RT S-N-Bindungen gespalten worden sein. Es gelang jedoch nicht, aus den gelben, zähflüssigen bis festen Rückständen, die kein $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ enthielten, ein weiteres, definiertes Reaktionsprodukt zu isolieren.

Eine gewisse Parallele zu diesen Versuchen stellt die bereits beschriebene Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ dar, bei der die Umsetzung ohne Lösungsmittel ebenfalls zu keiner definierten Verbindung führte, während sich in Gegenwart eines Lösungsmittels und durch Arbeiten bei 0° ein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ fassen liess. Deshalb wurde auch hier versucht, durch Arbeiten unter ähnlichen Bedingungen ein BH_3 -Addukt herzustellen.

b) Umsetzung in Äther

α) Darstellung und Eigenschaften des Adduktes $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$

Kondensiert man auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Äther überschüssiges Diboran und taut das Rk.-Gemisch auf -25° auf, so scheidet sich ein weisses Festprodukt aus (Versuche 56-58). Da weder Rk.-Wasserstoff, noch andere flüchtige Produkte (ausser unverbrauchtem Diboran und dem Lösungsmittel Äther) auftreten, kann man auf einen Rk.-Verlauf



schliessen.

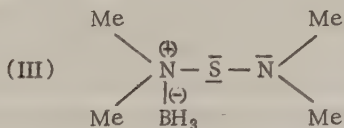
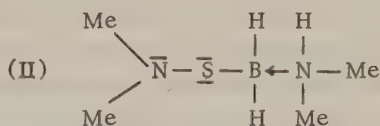
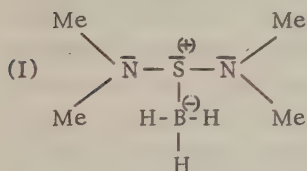
Die darstellung der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ gelingt auch ausserhalb der HV-Apparatur, wenn man Diboran bei -10° unter Rühren in eine ätherische Lösung von Bis(dimethylamino)-sulfan einleitet (Versuch 59). Bei dieser Um-

setzung können ohne weiteres grössere Mengen des BH_3 -Adduktes in einem Ansatz mit guter Ausbeute gewonnen werden.

Das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ ist eine weisse, intensiv nach Pilzen riechende Substanz, die bei 64° unter Zersetzung schmilzt und bei RT nicht stabil ist. Die Verbindung ist in Äther mässig, in Benzol wenig löslich und wird von Methanol zersetzt.

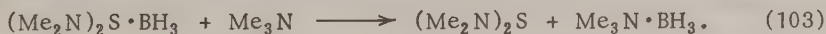
β) Die Struktur der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$

Die Anlagerung von einem Mol BH_3 an das Bis(dimethylamino)-sulfan spricht dafür, dass die BH_3 -Gruppe, wie bei der Umsetzung von Dialkylamino-methylsulfanen mit Diboran, am Schwefelatom addiert ist. Es tritt hier die gleiche Frage wie bei den Verbindungen $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ auf, ob es sich bei der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ um ein echtes Addukt (I) oder bereits um ein Umlagerungsprodukt (II) handelt, oder ob die BH_3 -Gruppe über das Stickstoffatom der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ gebunden ist (III):



Zwei Befunde sprechen für die Struktur (I).

Lässt man Trimethylamin auf die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ bei 40° einwirken, so kann man in kurzer Zeit die BH_3 -Gruppe als N-Trimethylborazan abspalten (Versuch 60). Dies entspricht einer Reaktion nach:



Diese Reaktion ist bei (II) nicht möglich, während man für (III) erwarten könnte, dass die BH_3 -Gruppe etwa gleich stark wie im $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ gebunden ist und die Verdrängung der BH_3 -Gruppe nur langsam und erst bei höherer Temperatur erfolgt.

Dieses Versuchsergebnis zeigt, dass $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ gegenüber BH_3 eine schwächere Base als gegenüber Me_3N ist. Im Gegensatz dazu lässt sich die BH_3 -Gruppe im Tris (dimethylamino)-phosphan-boran, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ mit Me_3N nicht abspalten⁵²⁾. Die Basizität der Verbindungen



gegenüber BH_3 nimmt somit von links nach rechts ab.

Ein weiteres Argument für die Struktur (I) der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ findet sich im IR-Spektrum (s. Kap. X). Die Abwesenheit einer N-H-Frequenz spricht eindeutig dafür, dass ein Addukt und kein Umlagerungsprodukt (II) vorliegt. Aus der Lage der BH_3 -Valenzschwingungsfrequenz kann man eindeutig auf vierbindiges Bor schliessen. Die gegenüber dem Ausgangsprodukt im IR-Spektrum des Adduktes neu auftretende Bande bei 885 cm^{-1} kann der B-S-Bindung zugeordnet werden, während sich im Bereich von $1200\text{-}1270 \text{ cm}^{-1}$ nur zwei schwache Banden finden, die man CH_3 -rocking-Schwingungen, nicht aber einer B-N-Schwingung zuordnen kann. Somit spricht das IR-Spektrum für (I) und gegen (II) und (III).

Die Produkte der thermischen Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ lassen sich ebenfalls aus einer Struktur (I) des Adduktes ableiten,

γ) Thermische Zersetzung der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$

Die thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ führt zu einer Reihe von Reaktionsprodukten, deren Bildung stark von den experimentellen Bedingungen abhängt. Wegen der sehr kompliziert verlaufenden Reaktion gelang es nicht, alle Zersetzungsprodukte qualitativ und quantitativ zu erfassen, sondern nur jene Teilstücke, die sich aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und reinigen liessen. Trotz dieses Mangels ist es möglich, auf Grund der durchgeführten Versuche und an Hand der isolierten Produkte die entscheidenden Phasen der thermischen Zersetzung mit Sicherheit anzugeben.

Bei der Zersetzung des Adduktes im HV unter dem Zersetzungsdruck bildete sich bei 70° nur eine geringe Menge Wasserstoff (Versuch 61). An flüchtigen Produkten liessen sich Dimethylamin, Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ und Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ isolieren. Aus dem Destillationsrückstand konnte man im Ölpumpenvakuum bei $40^\circ\text{-}50^\circ$ unreines $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ abtrennen.

Das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ ist bei RT nur wenig stabil, denn die Substanz zersetzt sich bereits nach 1-2 Tagen unter Verflüssigung. Als eine grössere Menge des Adduktes (130-140 mmol) in einem Kolben an die HV-Apparatur über Nacht angeschaltet wurde um die Substanz von den letzten Ätherresten zu befreien,

war Reaktion unter Bildung grösserer Mengen an Dimethylamin und einer gelben Flüssigkeit eingetreten (Versuch 62). An leichtflüchtigem Produkt konnte im HV neben reinen Dimethylamin Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ isoliert werden. Aus dem schwerer flüchtigen Rückstand destillierte im Ölpumpenvakuum bei 40° - 50° unreines $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ und bei 90° eine konstant siedende, gelbe, ölige Flüssigkeit ab, die sich als Bis(dimethylamino)-trisulfan, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$ erwies. Weitere definierte Produkte liessen sich nicht isolieren.

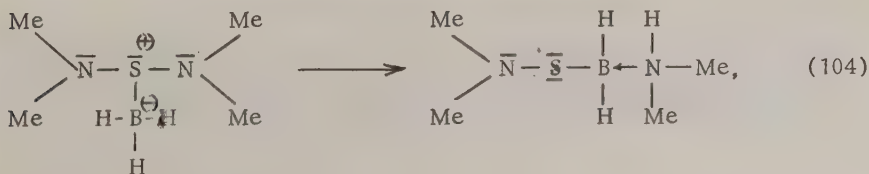
Zwei Versuche der thermischen Zersetzung des Adduktes bei 120° zeigten, dass auch Wasserstoff frei wird. (Versuche 63 und 64). Dabei traten jedoch keine leichtflüchtigen Stoffe auf. Vielmehr entstanden zwei flüssige Schichten, bestehend aus einem gelben, zähen Öl und einer gelblichen Flüssigkeit, die im HV auch bei erhöhter Temperatur nicht flüchtig waren. Die Isolierung definierter Produkte gelang weder durch Destillation noch durch Lösungsversuche. Die äussere Beschaffenheit der Substanzen liess auf Polymerprodukte schliessen.

Als geeignetste Methode der Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ erwies sich die thermische Zersetzung unter Normaldruck (Versuch 65). Erhitzte man das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ unter Stickstoff vorsichtig bis zur Verflüssigung bei 65° und steigert die Temperatur nach einer halben Stunde auf etwa 75° , so setzte eine sehr heftige Reaktion unter Bildung von leichtflüchtigen Produkten ein, die in einer angeschlossenen Falle kondensiert wurden. Bei der anschliessenden Fraktionierung im HV liessen sich daraus Dimethylamin, Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ und Bisdimethylamino-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ isolieren. Aus dem schwer flüchtigen Anteil des Reaktionsgemisches konnte im Ölpumpenvakuum bei 47° - 49° reines $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ abdestilliert werden. Gleichzeitig trat bei dieser Destillation unter Bildung von Dimethylamin und öligen Produkten Zersetzung ein, so dass es nicht gelang, weitere definierte Produkte zu isolieren.

Diese Art der thermischen Zersetzung wurde mehrfach unter Variierung der Temperaturbedingungen wiederholt, jedoch konnten immer nur die oben angeführten Produkte isoliert, allerdings niemals quantitativ, getrennt werden.

Aus diesen Befunden lässt sich die thermische Zersetzung der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ wie folgt beschreiben:

Der Primärschritt der Reaktion besteht ohne Zweifel in einer innermolekularen Spaltung der S-N-Bindung unter Hydridverschiebung nach



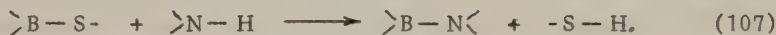
also in der gleichen Reaktion, die bei der Verbindung $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ zum Umlagerungsprodukt $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ führt und dort viel leichter vor sich geht. Die Bor-Stickstoff-Bindung der Verbindung $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ wird leichter als die der Verbindung $\text{MeSBH}_2 \cdot \text{HNR}_2$ gespalten, insbesondere dann, wenn infolge der plötzlich einsetzenden Zersetzungsreaktion örtliche Überhitzung auftritt, so dass das Gleichgewicht der Reaktion



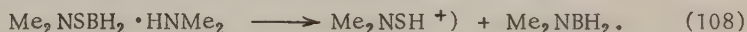
nach rechts verschoben wird. Das gebildete Me_2NSBH_2 vermag sich zu polymerisieren und eventuell nach einer Spaltung der S-N-Bindung Dimethylamin zu liefern:



Andererseits ist bekannt, dass Amine Bor-Schwefel-Verbindungen leicht solvolyseren können⁵³⁾:



Neben der Dissoziation vermag das Dimethylamin also die S-B-Bindung zu lösen:

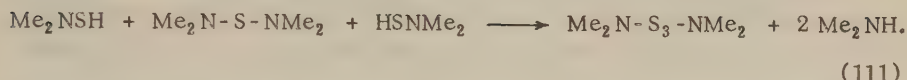
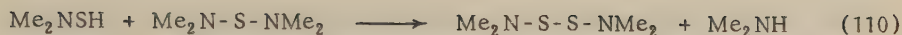


Das nach Gl. (105) und (106) entstehende Dimethylamin ist in der Lage, ebenso wie das schwächer basische Trimethylamin, die BH_3 -Gruppe vom Addukt zu entfernen:

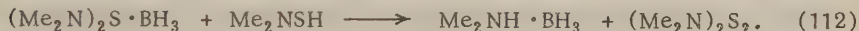


Auf diese Weise erklärt sich das Auftreten von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in einfacher Weise. Das nach Gl. (108) entstehende Me_2NSH vermag sich mit dem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ oder dem Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ zum Di- oder Trisulfan oder auch höheren Aminosulfanen zu kondensieren:

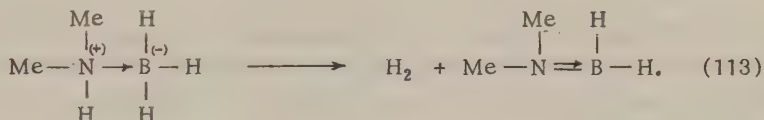
^{†)} Die Isolierung dieses Schwefelanalogs des N,N'-Dimethyl-hydroxylamins gelang nicht. Auf Grund der unter Me_2NH -Entwicklung verlaufenden Umsetzung von H_2S mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ (s. Fussnote S. 15) dürfte diese Verbindung, wenn überhaupt, so nur bei tiefer Temperatur existieren.



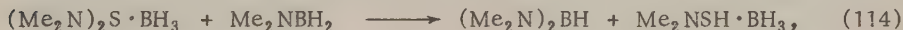
Da bei dieser Reaktion wieder Dimethylamin entsteht und dieses die B-S-Bindung zu lösen vermag, kommt es auch zur Bildung von Bis(dimethylamino)-disulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ aus Me_2NSH und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$:



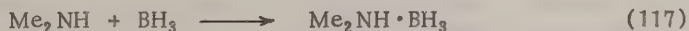
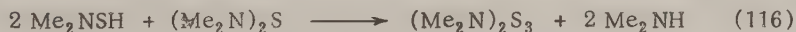
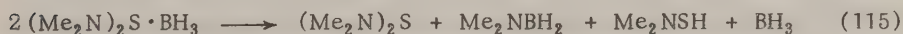
Unter den Reaktionsbedingungen ($60^\circ\text{--}100^\circ$) spaltet das gleichzeitig gebildete N-Dimethyl-borazan $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ Wasserstoff ab und geht zunächst in monomeres N-Dimethylborazan über^{*)}:



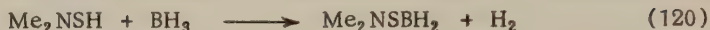
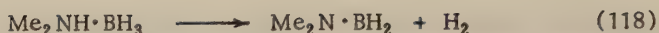
Das nach dieser Umsetzung bzw. nach Gl. (108) gebildete monomere N-Dimethylborazan Me_2NBH_2 kann seinerseits die S-N-Bindung spalten, z.B. nach



andererseits kann es mit der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ in ähnlicher Weise, wie es für die entsprechenden Phosphorverbindungen von A.B. BURG und J.P. SLOTA, Jr.⁵⁰⁾ beschrieben wurde, kopolymerisieren. Neben dieser eben beschriebenen Reaktionsfolge (I), die mit einer intramolekularen Reaktion beginnt, muss man jedoch für die thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ auch die folgende (II) in Betracht ziehen, bei der der Primärschritt in einer intermolekularen Reaktion besteht:



^{*)} Die Abspaltung von H_2 aus reinem N-Dimethylborazan setzt erst bei 150° ein, in Gegenwart von Basen wird die Zersetzungstemperatur stark erniedrigt⁵⁴⁾.



Diese Reaktionsfolge erklärt in besonders einfacher Weise das bei Versuch 63 auftretende Bis(dimethylamino)-trisulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$.

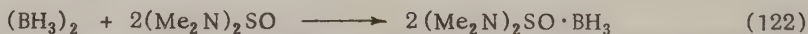
Nach welchen der beiden Reaktionswege die thermische Zersetzung nun tatsächlich vor sich geht, lässt sich sehr schwer entscheiden. Wenngleich eine Spaltung der S-N-Bindung nach (II) nicht ganz ausgeschlossen werden kann, so lässt sich doch auf Grund der leichten Umlagerung von $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ zu $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ (s. Vers. 51-52) schliessen, dass die Reaktion bevorzugt nach (I) verläuft.

Die Vielzahl der möglichen Reaktionen, von denen hier nur diejenigen diskutiert wurden, die am besten mit dem experimentellen Befund und der am Vergleichsmaterial gewonnenen Erfahrung übereinstimmen, lassen den komplizierten Reaktionsverlauf und die schwierige Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ⁺⁾ verständlich erscheinen.

3. Reaktion von Diboran mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Reaktion von Borfluorid mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ wurde auch die Einwirkung von Diboran studiert, um festzustellen, ob ein BH_3 -Addukt gebildet wird.

Leitet man Diboran in eine ätherische Lösung von Tetramethyl-thionylamid, die auf -10° gekühlt ist, ein, so scheidet sich ein gelbliches Festprodukt ab, dem auf Grund der Gewichtszunahme die Formel $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot \text{BH}_3$ zukommt (Versuche 66-67), und somit nach



gebildet wird. Die Verbindung, ein gelbliches Produkt, ist nur unterhalb 0° stabil und zersetzt sich bereits bei RT unter starker Explosion. Wegen dieser Eigenschaft war es nicht möglich, Analysen durchzuführen oder ein IR-Spektrum aufzunehmen.

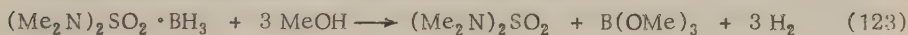
Im Gegensatz zu der Reaktion mit BF_3 lagert sich an das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ nur 1 Mol BH_3 an. Obgleich eine Untersuchung der Struktur dieser Verbindung an Hand eines IR-Spektrums nicht möglich war, kann man auf Grund des explosiven

⁺⁾ Bei den verschiedenen thermischen Zersetzungen konnten folgende Verbindungen isoliert werden: H_2 , Me_2NH , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$ und $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$.

Charakters annehmen, dass die BH_3 -Gruppe, die ja dem Sauerstoffatom isoster ist, an das Schwefelatom gebunden ist, denn Addukte von BH_3 an Sauerstoffverbindungen sind erfahrungsgemäss (im Gegensatz zu den BF_3 -Addukten) nur wenig stabil ⁺).

4. Reaktion von Diboran mit Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

Durch Einleiten von Diboran in eine ätherische Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ kann man kein definiertes BH_3 -Addukt herstellen (Versuch 68). Das Diboran ist nur äusserst locker am Tetramethyl-sulfurylamid gebunden und wird bereits bei RT mit den letzten Mengen an Äther kontinuierlich abgegeben. Das IR-Spektrum erlaubt keine sichere Entscheidung darüber, ob das BH_3 am O- oder am N-Atom gebunden ist, da im mutmasslichen Absorptionsbereich keine charakteristischen Banden zu finden sind. Das Spektrum spricht jedoch eher für eine B-O-Bindung als für eine B-N-Bindung. Auch die Einwirkung von Methanol, die nach



verläuft, zeigt, dass das BH_3 nur sehr locker gebunden ist. Dies steht im starken Gegensatz zu der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot \text{BH}_3$ und spricht für die oben gemachten Annahmen, dass dort die BH_3 -Gruppe am S-Atom gebunden ist. Die geringe Stabilität des BH_3 -Adduktes von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$, im Gegensatz zum BF_3 -Addukt, steht in guter Übereinstimmung mit der Donorstärke von BH_3 und BF_3 gegenüber Sauerstoffverbindungen ⁺⁺).

VIII. Reaktion weiterer elektrophiler Reagenzien mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

1. Reaktion von Chlorwasserstoff mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Die S-N-Bindung in den Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ wird durch BCl_3 bzw. durch R_2BCl in dieser Reihe von links nach rechts zunehmend schwerer gespalten. Im Gegensatz zu diesen Borverbindungen, bei denen vor der Spaltung eine Adduktbildung nicht beobachtet werden konnte, lagern sich die Lewis-Säuren BF_3 und BH_3 ohne weiteres an die S-N-Verbindungen an. Eine Spaltung tritt erst bei höheren Temperaturen und in noch nicht vollständig geklärter Weise ein.

⁺) Als Beispiel sei das wenig stabile $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{BH}_3$ ⁵⁵⁾ und das stabilere $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ⁵⁶⁾ angeführt.

⁺⁺) Siehe die Arbeit von W.A.G. GRAHAM und F.G.A. STONE ¹⁾, in der über die Stabilität von B-Additionsverbindungen berichtet wird.

Es war deshalb von Interesse, die S-N-Verbindungen mit weiteren elektrophilen Reagenzien umzusetzen, um zu sehen, ob Additions- oder Spaltungsreaktionen zu beobachten sind.

a) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Dialkylamino-methyl-sulfanen R_2NSMe

Lässt man überschüssigen Chlorwasserstoff auf Me_2NSMe bei -10° einwirken (Versuch 69), so wird die S-N-Bindung nach



in glatter Reaktion gespalten. In gleicher Weise lässt sich die S-N-Bindung von $\ddot{A}t_2NSMe$ bei -5° mit Chlorwasserstoff lösen (Versuch 70).

Der Chlorwasserstoff spaltet also, ebenso wie die bisher untersuchten elektrophilen Reagenzien, die S-N-Bindung der Dialkylamino-methyl-sulfane R_2NSMe in glatter Reaktion. Diese Umsetzung schliesst sich der von H.J. EMELEUS und S.N. NABI⁵⁷⁾ angegebenen Einwirkung von HCl auf Me_2NSCF_3 an, die zum Tri-fluormethyl-chlor-sulfan CF_3SCl und $Me_2NH \cdot HCl$ führt.

b) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(Me_2N)_2S$

Setzt man $(Me_2N)_2S$ mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Äther um, so bildet sich in quantitativer Reaktion die berechnete Menge Dimethylamin-hydrochlorid (Versuch 71). Ausserdem konnte nur eine kleine Menge reines SCl_2 isoliert werden. Die schlechte Ausbeute ist, wie ein Vorversuch zeigte, darauf zurückzuführen, dass das SCl_2 mit Äther flüchtig ist und so der Isolierung entgeht. Die Umsetzung verläuft nach



analog der von H. LECHER⁵⁸⁾ angegebenen Umsetzung von HCl mit $(\ddot{A}t_2N)_2S$.

Die Reaktion zeigt, dass beide S-N-Bindungen im $(Me_2N)_2S$ leicht zu spalten sind. Dabei tritt die Frage auf, ob es gelingt, nur eine der beiden S-N-Bindungen zu lösen.

Deshalb wurde $(Me_2N)_2S$ mit HCl im Molverhältnis 1:2 umgesetzt (Versuch 72). Bei der bei 0° in Äther durchgeführten Reaktion bildete sich die berechnete Menge $Me_2NH \cdot HCl$, und es entstand in 72proz. Ausbeute Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl . Bei entsprechender Versuchsführung ist es also möglich, eine der beiden S-N-Bindungen nach

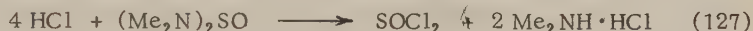


zu spalten, womit diese Reaktion auch eine neue Methode zur Darstellung für Me_2NSCl ist.

c) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$

Überträgt man die eben beschriebenen Reaktionen auf das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$, so sollte man je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner die Verbindungen SOCl_2 bzw. Me_2NSOCl erwarten.

In der Tat lassen sich beide Me_2N -Gruppen mit HCl abspalten (Versuch 73). Die exotherme Reaktion setzt bei RT nach



ein. Wichtiger jedoch ist es, dass es gelingt, bei der Umsetzung der beiden Stoffe im Molverhältnis 2:1 nur eine der beiden S-N-Bindungen zu lösen (Versuch 74):



Diese Reaktion erwies sich als ein neues Darstellungsverfahren für Dimethyl-amino-thionylchlorid Me_2NSOCl da dieses in fast quantitativer Ausbeute gebildet wird.

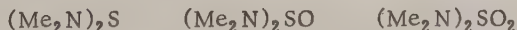
d) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Tetramethyl-sulfonylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

Im Gegensatz zu den beiden Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ verhält sich Chlorwasserstoff gegenüber $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ bei RT indifferent. Erst bei 120° lässt sich, wie H. BEHREND ⁵⁹⁾ zeigte, eine Me_2N -Gruppe nach



abspalten; man erhält dabei das Dimethylamino-sulfonylchlorid $\text{Me}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die untersuchten Schwefel-Stickstoff-Verbindungen lässt sich in keinem Falle eine Adduktbildung als Primärschritt der Reaktion nachweisen. Die Spaltungsreaktionen verlaufen glatt und mit guten Ausbeuten. Wie bei der Reaktion mit R_2BCl ist auch hier eine zunehmende Erschwerung der Spaltbarkeit der Schwefel-Stickstoff-Bindung in der Reihe



von links nach rechts festzustellen.

2. Reaktion von Methyljodid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Ein schwächeres elektrophiles Agens als Chlorwasserstoff ist Methyljodid. Gegenüber Chlorwasserstoff besitzt es den Vorzug, dass seine Reaktionen in Richtung der Salzbildung verlaufen. Als vergleichendes Beispiel sei das Tris(dimethylamino)-phosphan $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ angeführt, das mit MeJ zu dem Phosphoniumsalz $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PMe}]^+\text{J}^-$ reagiert ⁵¹), während die P-N-Bindung durch Chlorwasserstoff, ebenso wie die S-N-Bindung in den Dimethylamino-sulfanen, gespalten wird.

Andererseits vermag auch Methyljodid die Element-Stickstoff-Bindung zu lösen. Als Beispiel sei die Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{As}$ mit MeJ , die zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AsJ}$ führt, genannt ¹⁵). Auf Grund dieser Versuche war es von Interesse, nachzuprüfen, ob bei der S-N-Bindung eine Salzbildung oder eine Spaltungsreaktion eintritt.

a) Reaktion von Methyljodid mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Lässt man auf $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei RT in Äther Methyljodid im Molverhältnis 1:2 einwirken (Versuch 75), so setzt eine langsame Reaktion ein. Die Lösung verfärbt sich, und innerhalb von Stunden scheiden sich dunkle, metallisch aussehende Kristalle und ein uneinheitliches, braunes Öl ab. Das Festprodukt besteht vorwiegend aus $\text{Me}_4\text{NJ} \cdot \text{J}_2$, das durch Behandlung mit heissem Wasser und mehrfaches Umkristallisieren als reines Me_4NJ erhalten wurde. Die ätherische Lösung enthält freies Jod, aus dem Rückstand konnte keine definierte Verbindung isoliert werden. Die Reaktion verläuft sicher nach:



Das entstehende Me_2NSJ ist jedoch nicht stabil und zerfällt unter Jodausscheidung zu den uneinheitlichen, rotbraunen Produkten. Freies Jod addiert sich an das Tetramethyl-ammonium-jodid zum $\text{Me}_4\text{NJ} \cdot \text{J}_2$.

b) Reaktion von Methyljodid mit Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$

In gleicher Weise wie $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ reagiert auch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ mit Methyljodid (Versuch 76). Nach eintägiger Reaktion konnten 90% des nach



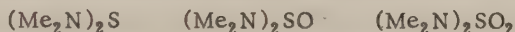
geforderten Me_4NJ isoliert werden. Auch hier gelang es nicht, die Schwefel-Jod-Verbindungen zu fassen, da sich unter Jodabscheidung uneinheitliche, ölige Pro-

dukte bilden. Dies entspricht der Erfahrungstatsache, dass Schwefel-Jod-Verbindungen im allgemeinen instabil sind ^{†)}.

c) Reaktion von Methyljodid mit Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

Der Versuch, auch im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ die S-N-Bindung mit Methyljodid zu spalten, verlief negativ (Versuch 77). Die Spaltung tritt auch bei erhöhter Temperatur (60°) nicht ein.

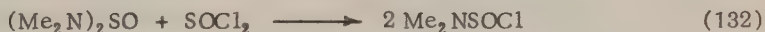
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Methyljodid mit den Dimethyl-amino-Schwefelverbindungen unter Spaltung der S-N-Bindung reagiert. Die Umsetzungen entsprechen der Erfahrung, die auch mit anderen elektrophilen Reagenzien gemacht wurde, dass die Spaltung der S-N-Bindung in der Reihe



von links nach rechts zunehmend erschwert wird, und dass das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ die reaktionsträgste Verbindung ist.

3. Reaktion von Dichlorsulfan SCl_2 mit Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$;
Darstellung der Verbindung Me_2NSCl

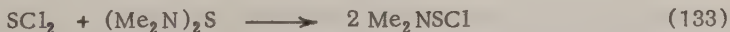
Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ komproportioniert mit Thionylchlorid SOCl_2 nach



unter Bildung von Dimethylamino-thionylchlorid $\text{Me}_2\text{NSOCl}^{++)$. In analoger Weise reagiert das Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 .

Diese Komproportionierungsreaktionen regten im Zusammenhang mit den beschriebenen Spaltungsreaktionen zu dem Versuch an, SCl_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ umzusetzen.

Versetzt man $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Äther mit SCl_2 im Molverhältnis 1:1 (Versuch 78), so tritt eine schwache exotherme Reaktion nach



^{†)} An S-J-Verbindungen sind bisher nur das von M. SCHMIDT und I. LÖWE ⁶⁰⁾ aufgefundene NH_4SJ und das von H. REINBOLD und E. MOTZKUS ³⁹⁾ beschriebene, nur in Lösung beständige $\text{Me}_3\text{C-S-J}$ bekannt.

⁺⁺⁾ Siehe Fussnote S. 26.

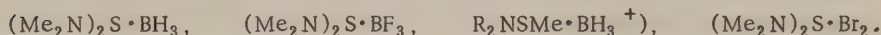
ein. In ausgezeichneter Reinheit und Ausbeute lässt sich aus dem Reaktionsgemisch Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl abtrennen. Diese Reaktion ist die beste Darstellungsmethode für diese Verbindung.

IX. Betrachtungen zur Spaltung der S-N-Bindung

Wie die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Reaktionen zeigen, wird die S-N-Bindung der Verbindungen



durch eine Reihe von elektrophilen Agenzien (BCl_3 , R_2BCl , BF_3 , BH_3 , BMe_3 , HCl , Br_2) gespalten, wobei sich die Spaltbarkeit in der obigen Reihe von links nach rechts erschwert. In einigen Fällen liessen sich, ehe die S-N-Bindung geöffnet wurde, Addukte fassen, z.B.:



Über die relative Stabilität von BX_3 -Addukten an Me_3N , Me_2O und Me_2S findet man in der Arbeit von W.A.G. GRAHAM und F.G.A. STONE ¹⁾ folgende Angaben:

Relative Stabilität	Gegenüber
$\text{BF}_3 > \text{BH}_3 > \text{BMe}_3$	Me_3N
$\text{BF}_3 > \text{BH}_3 > \text{BMe}_3$	Me_2O
$\text{BF}_3 < \text{BH}_3 > \text{BMe}_2$	$\text{Me}_2\text{S}.$

Daraus ist ersichtlich, dass BF_3 mit Sauerstoffverbindungen stabilere Addukte als mit Schwefelverbindungen liefert, während es beim BH_3 gerade umgekehrt ist:

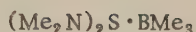
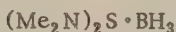
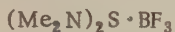


Der Grund dieser ungewöhnlichen Reihenfolge bei den BH_3 -Addukten kann nicht auf einem sterischen Effekt beruhen, sondern ist die Folge einer besonderen

¹⁾ Diese Verbindungen sind nur bei tiefer Temperatur beständig und lagern sich bei RT leicht nach Gl. (98) zu den Verbindungen $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ um.

Bindungsart zwischen Bor und Wasserstoff.

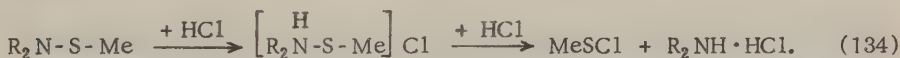
Die Stabilität der BX_3 -Addukte



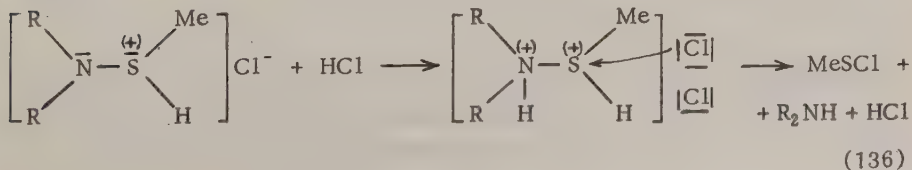
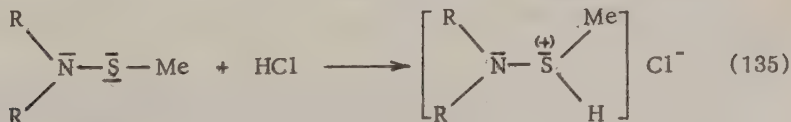
entspricht etwa der oben angeführten Reihenfolge. Die Ableitung der Stabilität dieser Verbindungen erfolgte aus der Beobachtung, dass sich die Addukte $(Me_2N)_2S \cdot BF_3$ und $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ leicht bilden im Gegensatz zu der Verbindung $(Me_2N)_2S \cdot BMe_3$, die sich bei RT nicht aus den Komponenten herstellen liess.

Die Zersetzungsprodukte der Addukte $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$, $(Me_2N)_2S \cdot BF_3$, $R_2NSMe \cdot BH_3$ und $(Me_2N)_2S \cdot Br_2$ weisen darauf hin, dass sich die elektrophilen Agenzien nicht an den Stickstoff-, sondern an den Schwefelatom angelagert hatten, da das S-Atom in den Verbindungen $(Me_2N)_2S$ und R_2NSMe infolge des induktiven und mesomeren Effektes der Dimethylamino-Gruppen zum basischen Zentrum der Schwefel-Stickstoff-Verbindung wird.

Greifen HCl , MeJ , BCl_3 oder R_2BCl die oben angeführten Dimethylamino-Schwefelverbindungen an, dann war es nicht möglich, eine der Spaltung vorausgehende Adduktbildung nachzuweisen. Aus dem Reaktionsverlauf kann man zunächst schliessen, dass der Primärschritt in einem Angriff des elektrophilen Agens auf das Stickstoffatom besteht, z.B. nach:



Nun sprechen aber keine Gründe dagegen, dass man auch in den Fällen, bei denen keine Addukte fassbar sind, zunächst einen Angriff des elektrophilen Teilchens auf das basische Schwefelatom annehmen sollte. In zweiter Phase reagiert dann das Stickstoffatom mit dem Elektrophilen, wodurch die S-N-Bindung durch die gleichsinnige Aufladung geschwächt, das positiv geladene Schwefelatom aber auch einem nucleophilen Angriff unter Spaltung der S-N-Bindung zugänglich wird. Am Beispiel der HCl -Umsetzung ergibt sich folgende Formulierung:

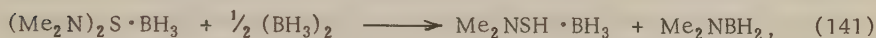


So wurde R_2NBF_2 nur bei der Umsetzung von $(Me_2N)_2S$ mit überschüssigem BF_3 beobachtet, was einer Reaktion



zuzuordnen ist.

Auch die Spaltung von $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ in Gegenwart von Diboran gemäss

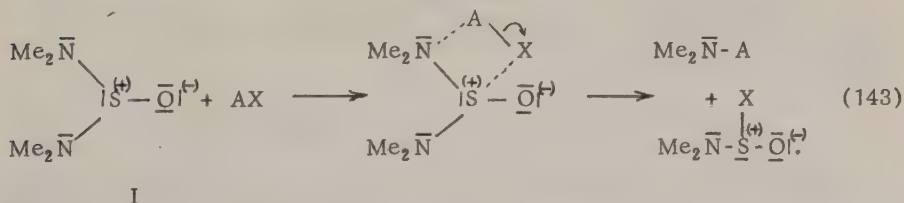


bei der das Me_2NBH_2 durch überschüssiges Diboran in $Me_2NB_2H_5$ übergeht, spricht für den angenommenen Mechanismus, ebenso wie die Reaktion von Me_2NSMe mit BCl_3

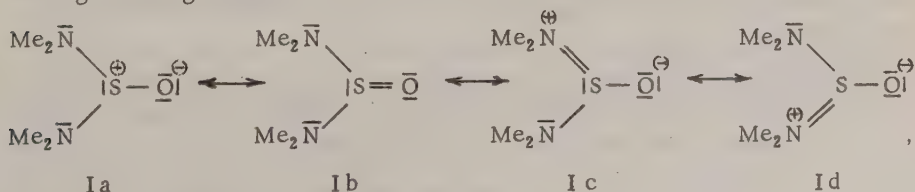


Allerdings bleibt bei dieser Umsetzung AX am Schwefelatom gebunden, da die Lewis-Säurenstärke dieser Borverbindung zur Bildung von stabilen quasi-Sulfoniumsalzen gross genug ist, die aber je nach den Reaktionsbedingungen weiter zu reagieren vermögen.

Diese Betrachtungen gelten naturgemäss nur für die Verbindungen R_2NSMe und $(Me_2N)_2S$, nicht jedoch für $(Me_2N)_2SO$ und $(Me_2N)_2SO_2$, denn $(Me_2N)_2SO$ ist isoster mit $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ oder $(Me_2N)_2S \cdot BF_3$. Infolgedessen kann man die Umsetzung von $(Me_2N)_2SO$ mit AX direkt über einen Angriff von AX auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms formulieren:



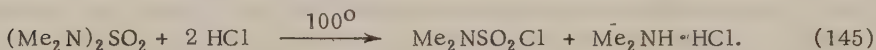
Da in I die freien Elektronenpaare des Stickstoffatoms mit in die Resonanzstabilisierung einbezogen sind:



wobei Ia und Ib wohl den überwiegenden Beitrag zur Mesomerie beisteuern, ist die Basizität der Stickstoffatome geringer als in freien Aminen. Immerhin zeigen die Untersuchungen, dass sich die S-N-Bindung in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ ebenso leicht lösen lässt als in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ oder in Me_2NSMe , was auf Grund des Gesagten einleuchtend ist.

Ganz andere Verhältnisse liegen beim Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ vor. Hier sind die Stickstoffatome durch die Resonanz und den stark induktiven Effekt der SO_2 -Gruppe in ihrer Basizität bereits so stark herabgesetzt, dass zur Spaltung der S-N-Bindung energischere Bedingungen erforderlich sind. Hierzu kommt sicherlich auch noch ein sterischer Effekt, der die Spaltung erschwert.

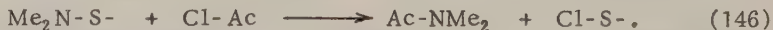
Der Unterschied im reaktiven Verhalten gibt sich z.B. bei der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ mit HCl oder MeJ leicht zu erkennen. Bei RT spaltet HCl leicht beide Me_2N -Gruppen von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ ab, während sich von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ bei 100° nur eine entfernen lässt:



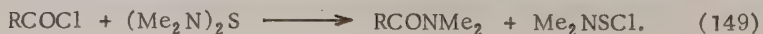
Methyljodid vermag die S-N-Bindung in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ unter Abscheidung von Me_4NJ zu lösen, während es mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ nicht reagiert.

Geht man von der oben entwickelten Anschauung aus, dann kann man eine grosse Zahl von Umsetzungen, die in der Literatur beschrieben sind, von diesem Standpunkt aus gemeinsam betrachten.

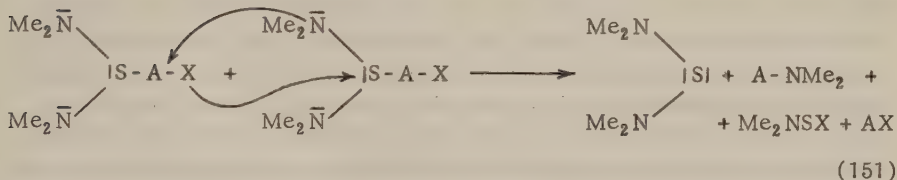
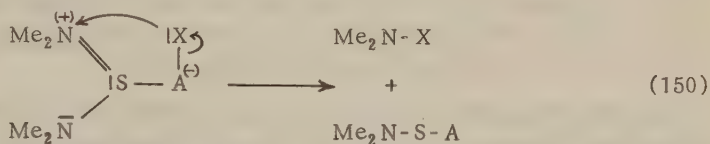
Viele Säurehalogenide reagieren mit den Dimethylamino-Schwefelverbindungen unter Austausch des Halogens und der Dialkylamino-Gruppe. Die allgemeine Formulierung lautet:



Da Säurehalogenide oder Säuren mehr oder minder starke elektrophile Agenzien sind, nimmt es nicht wunder, dass sie leicht mit den Dialkylamino-Schwefelverbindungen reagieren. Einige Beispiele wurden schon erwähnt (s. S. 26), und die folgenden Gleichungen mögen stellvertretend für weitere derartige Reaktionen stehen:



Nun erwiesen sich die Dimethylamino-sulfoniumsalze als thermisch wenig beständig. Für den Zerfall muss man zwei Reaktionswege in Betracht ziehen: einmal den Angriff von X auf das durch Mesomerie positiv aufgeladene Stickstoffatom, zum anderen einen Angriff auf das Schwefelatom:



In einem Falle müsste also X an die Dimethylamino-Gruppe, im anderen an das Schwefelatom gehen.

Eine Entscheidung, welche der beiden Möglichkeiten nun tatsächlich vorliegt, ist schwierig zu treffen, da nur folgende Addukte untersucht werden konnten: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$, $\text{R}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$. Hierbei muss man die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ ausser acht lassen, da keine definierten Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Hingegen liess sich aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ etwas Me_2NSBr isolieren. Dies lässt aber beide Wege offen, da $\text{A} = \text{X} = \text{Br}$ ist.

Bei der Zersetzung der BH_3 -Addukte $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ entsteht jedoch primär Dimethylamin, was für die Spaltung der S-N-Bindung nach Gl. (150) spricht und dies insbesondere, da kein H_2S oder MeSH bei allen untersuchten Reaktionen beobachtet wurde. Wenngleich auch eine Spaltung der S-N-Bindung nach Gl. (151) nicht ausgeschlossen werden kann, wie die Bildung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$ bei der Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ zeigt, so kann man aus der nahezu quantitativen Umlagerung von $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ in $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ schliessen, dass im Falle der BH_3 -Addukte die Reaktion nach Gl. (150) gegenüber der nach Gl. (151) überwiegt.

X. Diskussion und Vergleich der Infrarotspektren

Chemische Reaktionen erlauben nicht immer eindeutige Rückschlüsse auf die Struktur einer Verbindung, weshalb in steigendem Masse physikalisch-chemische Methoden zusätzlich herangezogen werden. Eine der wichtigsten ist die IR-Spektroskopie.

Obgleich die Zersetzungsprodukte der BH_3 -Addukte an R_2NSMe und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ für eine Anlagerung der BH_3 -Gruppe an das S- und nicht an das N-Atom sprechen, ist eine Ableitung der Struktur des BF_3 -Adduktes an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, ausser aus Analogiegründen, nicht möglich, da keine definierten Pyrolyseprodukte isolierbar waren, die Rückschlüsse auf die Struktur der Additionsverbindung ermöglichen. Deshalb wurden von den Ausgangsmaterialien und den Addukten IR-Spektren aufgenommen ⁺) und diese soweit als möglich ausgewertet.

Das IR-Spektrum des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ist relativ einfach. Die Banden bei 2960, 2907, 2862, 2852 und 2778 cm^{-1} sind der CH -Valenzschwingung zuzuordnen ⁺⁺), während die bei 1475 und 1455 cm^{-1} der CH_2 -Deformationsschwingung zugehören. Die Banden bei 1193 und 978 cm^{-1} werden von der NC_2 -Valenzschwingung hervorgerufen. Wenn man einen gewissen Doppelbindungsgrad für die N-S-Bindung im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ annimmt, dann ist eine Zuordnung der starken Banden bei 943 und 640 cm^{-1} für diese Bindung gerechtfertigt. Dieser Schluss müsste durch Untersuchung einer grösseren Zahl von zweibindigen S-N-Verbindungen gesichert werden.

Dieser Schluss erscheint um so gerechtfertigter, als auch in den Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ starke Banden in diesem Gebiet auftreten, wie ein Vergleich der folgenden Tabelle zeigt:

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$
943	967	955	934	946
640	686	704 (?)	620	667

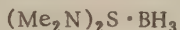
cm^{-1}

Beim Übergang des Schwefels vom zweibindigen in den dreibindigen Zustand verschieben sich die Wellenzahlen erwartungsgemäss zu höheren Werten.

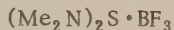
⁺) Alle Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen Mod. 21 mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Festsubstanzen wurden als KBr-Presslinge (Spektrum 2 und 6) oder als Aufschlemmung in Nujol-Hostaflon (Spektrum 5, 7, 8), die Flüssigkeiten in dünner Schicht untersucht (Spektrum 1, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 13). Herrn Dr. H.P. FRITZ danke ich herzlich für die Aufnahme der Spektren.

⁺⁺) Als Vergleichsmaterial wurden folgende Arbeiten über IR-Spektren benützt: L.J. BELLAMY ⁶¹), J. LECOMTE ⁶²), E. WIBERG und H. BEYER ¹¹²), L.J. BELLAMY, W. GERRARD, M.F. LAPPERT und R.L. WILLIAMS ⁶³), T.C. WADDINGTON und F. KLANBERG ⁶⁴), W.C. BRICE und Mitarbeiter ⁶⁵).

Für die beiden BX_3 -Addukte an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ist das Auftreten einer neuen, mittelstarken Bande bei $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten:



885 cm^{-1}



906 cm^{-1} ,

die der $\text{B} \leftarrow \text{S}$ -Bindung zugeordnet wird. Auch bei den Verbindungen $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ und $\text{Ät}_2\text{NBHSMe}$ finden sich Banden bei 860 bzw. 821 cm^{-1} , die wohl von der B-S-Schwingung hervorgerufen werden. Im IR-Spektrum ist also kein grosser Unterschied zwischen einer koordinativen und normalen B-S-Einfachbindung zu finden, eine Beobachtung die sich auch bei einem Vergleich der B-O-Schwingung der Borester und Boroxane und der B-N-Schwingung der Borazene und Borazane machen lässt, wobei bei der B-O-Valenzfrequenz der Borester und insbesondere bei der B-N-Valenzfrequenz der Borazene starke Frequenzverschiebungen, je nach der Art der am O- bzw. N-Atom gebundenen Liganden, und der Anteil an den Doppelbindungen zukommt, während die Lage der Einfachbindung weitgehend konstant bleibt.

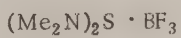
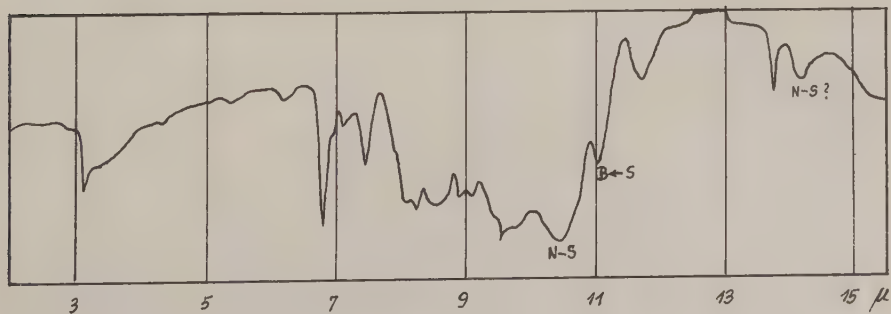
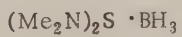
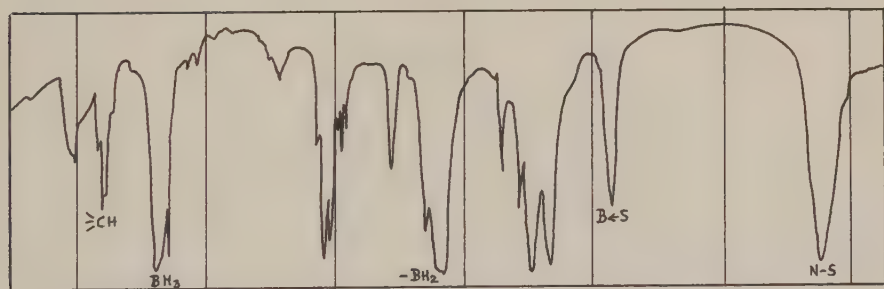
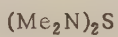
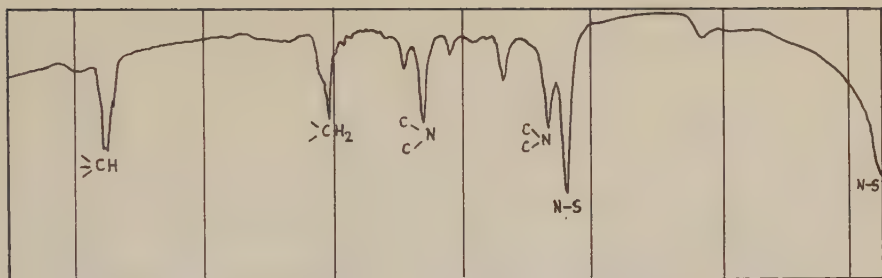
Die drei B-H-Valenzfrequenzen im $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ bei 2358 , 2296 und 2176 cm^{-1} liegen in der erwarteten Grössenordnung. Diese Dreierfrequenz ist für eine BH_3 -Gruppe charakteristisch und tritt in allen Borazanen und Boranaten auf. Die BH_2 -Deformationsfrequenz findet sich bei 1153 cm^{-1} , ist also um 28 cm^{-1} gegenüber den Borazanen $\text{R}_3\text{-nH}_n\text{NBH}_3$ und den Alkaliboranaten zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Eine N-H-Frequenz tritt in dieser Verbindung nicht auf.

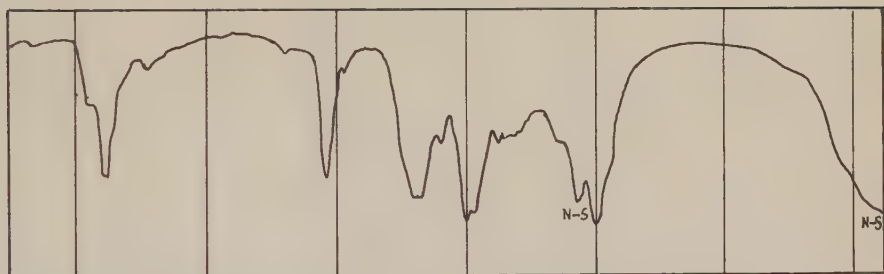
Das Addukt $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ besitzt folgende charakteristische Banden: Eine gut ausgebildete, mittelstarke bis starke Bande bei 3158 cm^{-1} . Diese ist eindeutig die NH-Valenzfrequenz eines vierbindigen Stickstoffatoms. Sie liegt in demselben Bereich wie die NH-Banden der Borazane $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$. Die BH-Valenzfrequenzen liegen bei 2352 , 2315 und 2262 cm^{-1} . Wenngleich auch hier wieder drei Banden auftreten, obgleich nur noch zwei zu erwarten sind, so kann man auch hier, ebenso wie bei den Boranaten und Borazanen annehmen, dass die dritte Bande durch Fermiresonanz auftritt. Gegen eine BH_3 -Gruppe spricht die hohe Wellenzahl 2262 cm^{-1} für die letzte Bande, die bei BH_3 -Verbindungen stets unter 2240 cm^{-1} für die letzte Bande, die bei BH_3 -Verbindungen stets unter 2240 cm^{-1} zu finden ist, während die $\delta\text{-BH}_3$ -Schwingung bei 1140 cm^{-1} liegt. Charakteristisch ist weiterhin die gegenüber dem Ausgangsmaterial $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ neu auftretende Bande bei 860 cm^{-1} , die einer B-S-Bindung zugeordnet werden kann. Schliesslich tritt noch eine B-N-Frequenz bei 1164 cm^{-1} als intensive Bande auf. Somit sprechen diese Befunde alle dafür, dass kein Addukt $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$, sondern ein Umlagerungsprodukt $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ vorliegt.

Dies wird besonders deutlich wenn man diese mit dem Pyrolyseprodukt dieser Verbindung, dem $\text{Ät}_2\text{NBHSMc}$ vergleicht. Die N-H-Valenzfrequenz ist nun vollständig verschwunden, und es findet sich erwartungsgemäss nurmehr eine BH-Frequenz, die bei 2481 cm^{-1} liegt. Die Bande bei 1367 cm^{-1} rührt von der $\text{B} \leftarrow \text{N}$ -Bindung her. Die Abwesenheit einer $\delta\text{-BH}_2$ -Schwingung spricht gleichfalls dafür, dass nur ein H-Atom am Boratom gebunden ist. Die bei 821 cm^{-1} liegende Bande dürfte der B-S-Bindung zugehören. Die übrigen, hier nicht mitbesprochenen Banden sind den C-H- und C-N-Schwingungen zuzuordnen.

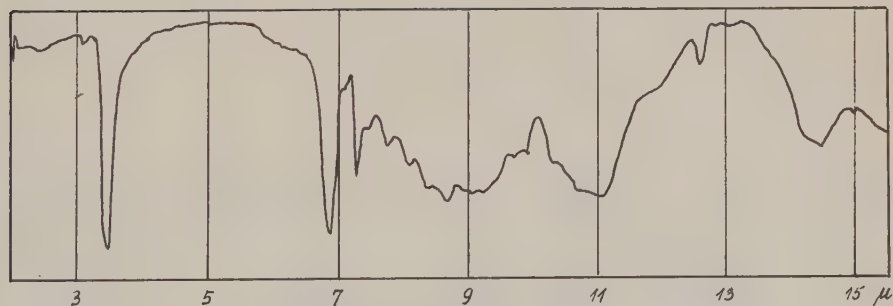
Die Diskussion der sauerstoffhaltigen Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ und ihrer BF_3 -Addukte ist schwieriger durchführbar. Da mehrere intensive Banden der Ausgangsverbindungen bei den BF_3 -Addukten im Bereich von $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ verschwinden, kann man annehmen, dass in diesen "Addukten" das ursprüngliche Molekül verändert ist. Immerhin spricht die bei 1145 cm^{-1} neu auftretende Bande für eine $\text{B} \leftarrow \text{O}$ -Bindung. Eine $\text{B} \leftarrow \text{N}$ -Bindung ist weniger wahrscheinlich, da in ihrem Bereich ($1150\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) keine grosse Abweichung gegenüber der ursprünglichen Substanz vorliegt.

Wenngleich auch noch eine grosse Unsicherheit in der Interpretation der Spektren der sauerstoffhaltigen Verbindungen und ihrer Addukte besteht, so sprechen die BH_3 - und BF_3 -Addukte an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ eindeutig für eine Addition dieser Lewis-Säuren an das Schwefelatom.

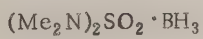
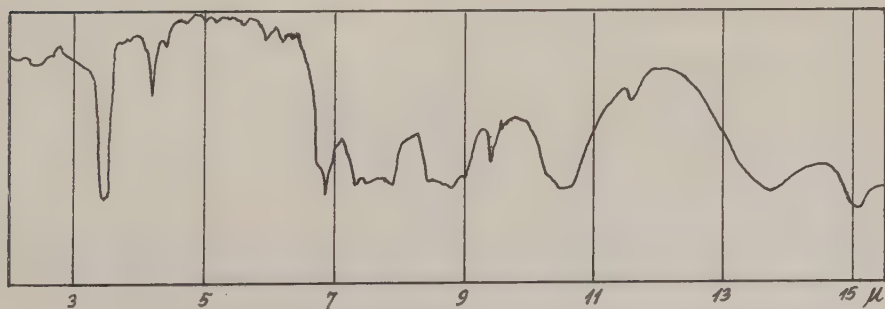
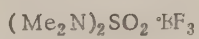
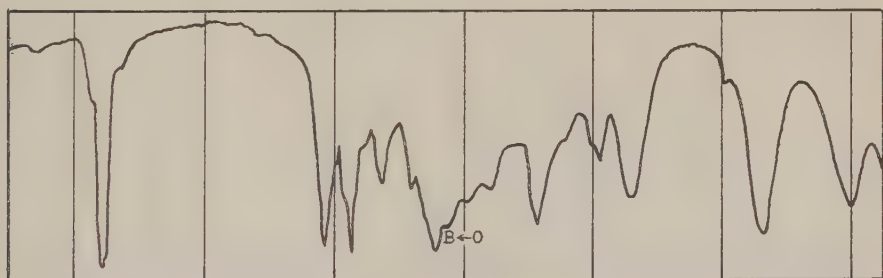
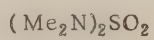
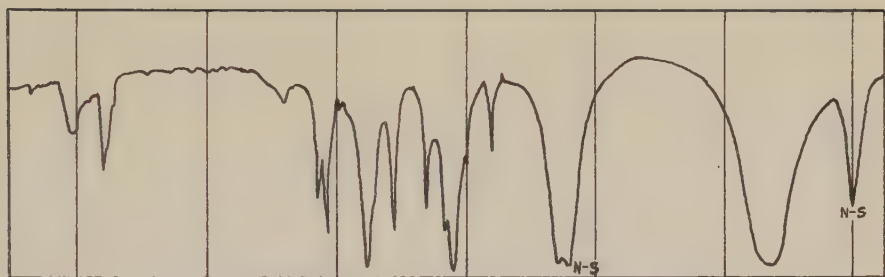


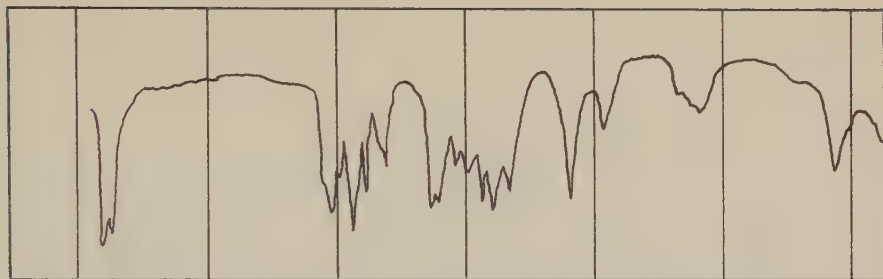


$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$

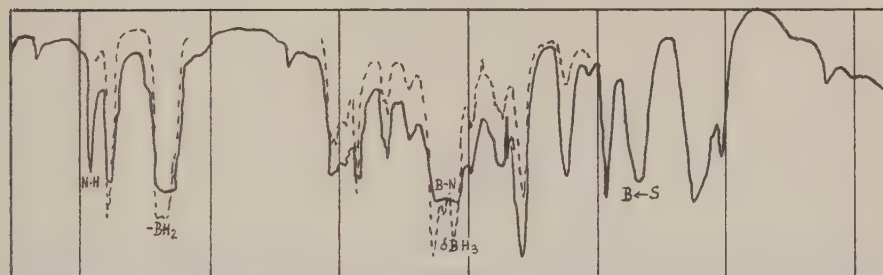


$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 1.5 \text{BF}_3$

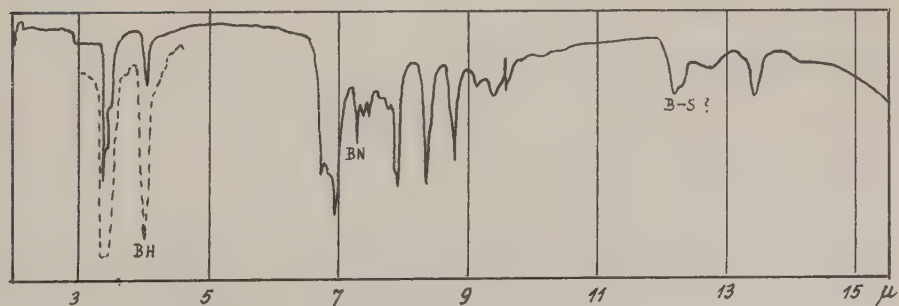




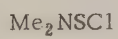
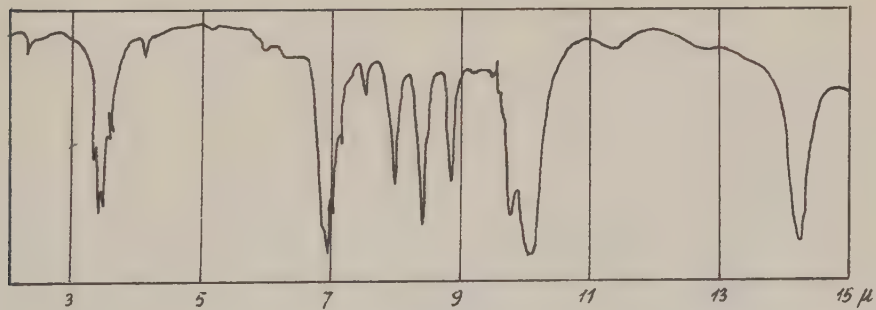
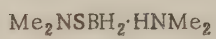
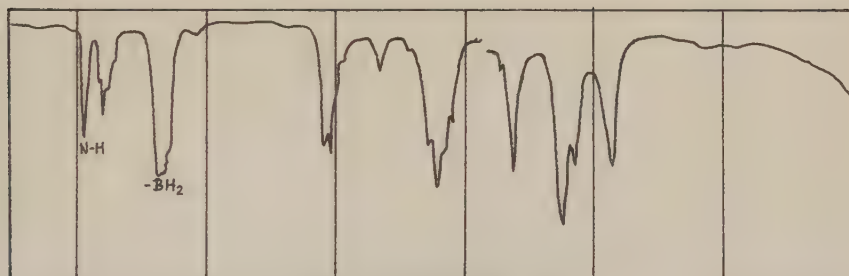
At_2NSMe



$\text{At}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$



At_2NBHSMc



C. Beschreibung der Versuche

Hochvakuum - Apparat

The diagram illustrates the electrical and vacuum connections of a high vacuum apparatus. Key components include:

- VV**: Main power supply.
- TP**: Transformer.
- HV**: High voltage source.
- SF**: Series of vacuum tubes.
- M₁, M₂**: Vacuum pumps.
- B**: Common line for pumps.
- C**: Common line for vacuum tubes.
- V₁, V₂**: Vacuum gauges.
- ZV**: Vacuum valves.
- T**: Ground connection.

	VV	VV	V _{1,2}	Vorratskolben	A. Pumpenteil
	HV	Hg-Diffusionspumpe	M _{1,2}	Meskolben	B Vorrats- und Meßteil
	Ö	Ölpumpe	T	Tensionsmeßrohr	C Destillationsteil
	TP	Töplerpumpe		Stocksches Ventil	
	TV	Töplervolumen		Schiffscher Hahn	
	ZV	Zusatzvolumen		Schliff-Kern	
	SF	Schutzfallen		(-Hülse)	

I. Arbeitsmethoden

Da die zu den Umsetzungen verwendeten Substanzen zum grossen Teil gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind, war es notwendig, eine geschlossene HV-Apparatur, wie sie erstmalig von A. STOCK ⁶⁶⁾ beschrieben wurde, zu verwenden.

Die errichtete Apparatur, eine den besonderen Verhältnissen angepasste, modifizierte Stock-Apparatur, bestand aus den drei Bauelementen: Pumpenteil, Vorrats- und Messteil und Destillationsteil (s. Abb. 1). Eine Beschreibung der allgemeinen Teile einer solchen HV-Apparatur, sowie der Arbeitsweise im HV erübrigt sich, da darüber in der Literatur schon mehrfach ausführlich berichtet wurde ⁶⁷⁻⁶⁹⁾.

Das Arbeiten im HV hat bei gasförmigen oder leichtflüchtigen Stoffen den Vorteil, dass man unter Ausschluss der Atmosphäre mit kleinsten Substanzmengen (1 mMol) arbeiten kann, da keinerlei Substanzverlust eintreten kann. Es ist möglich, auf Grund einer Stoffbilanz die genaue Zusammensetzung eines Reaktionsproduktes anzugeben, so dass sich eine quantitative Analyse erübrigt. Auch lassen sich mit kleinen Mengen im HV beweglicher Substanzen die verschiedensten physikalischen Messungen (z.B. Bestimmung von Schmelzpunkt, Dampfdruck, Molekulargewicht) ausführen. Das Abmessen der bei Normalbedingungen gasförmigen oder leichtflüchtigen Stoffe (wie z.B. H_2 , $(BH_3)_2$, HCl , H_2S , Me_2NH) erfolgte gasvolumetrisch. Aus Druck-, Volumen- und Temperaturmessung wird die Molzahl nach der allgemeinen Gasgleichung

$$n = \frac{p \cdot v \cdot 273.16}{760 \cdot T \cdot 22414}$$

p = Druck (Torr)

v = Volumen (ml)

T = Temperatur ($^{\circ}K$)

bei Normalbedingungen berechnet ^{†)}).

Zur schnellen und genauen Ausrechnung dieser Gleichung auf logarithmischem Weg wurden für den Ausdruck

$$\frac{273.16}{760 \cdot 22414 \cdot T}$$

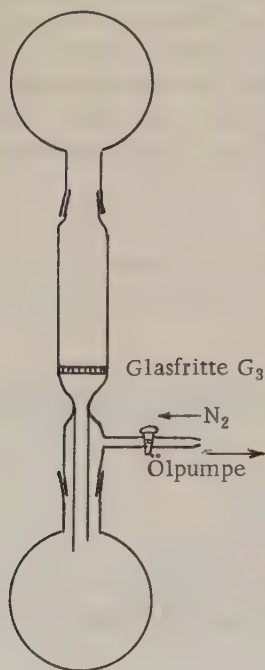
die Mantissen für den Temperaturbereich von 15° - 30° ausgerechnet und in einer Tabelle zusammengefasst ^{†1)}, so dass zur Berechnung der Molzahl eine Addition von nur drei Logarithmen erforderlich war.

^{†)} Über die Genauigkeit und die Fehlergrenzen der Messmethoden (bei Druck-, Volumen-, Temperatur- und Gewichtsmessungen) berichten E. WIBERG und K.A. HERTWIG ⁷⁰⁾.

Als Kühlbäder wurden verwendet: bis -80° Trichloräthylen, bis -130° Petroläther, bis -160° eine von G. BECK ⁷²) angegebene Mischung aus Pentan, Propylalkohol und Methylcyclohexan (Mischungsverhältnis 5.8 : 1.0 : 2.2).

Bei verschiedenen Reaktionen wurden Einschlussrohre (von 60 bis 70 ml Inhalt) verwendet, die eine Umsetzung bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck unter Ausschluss von Luft, Schliff-Fett und Quecksilber ermöglichten. Über die spezielle Arbeitsweise sei hier kurz berichtet.

Die Einschlussrohre wurden am HV durch Ausheizen getrocknet und die im HV beweglichen Reaktionspartner einkondensiert. Bei festen, nichtflüchtigen Stoffen wurden die getrockneten Einschlussrohre unter Stickstoff von der Apparatur abgenommen und nach Einfüllen der Substanzen wieder auf Hochvakuum ausgepumpt. Nach Abschmelzen der Rohre wurden die Reaktionsgemische durch Auftauen (bzw. Erhitzen) zur Umsetzung gebracht und nach Einfrieren mit Hilfe eines Stockschen HV-Öffners wieder an der HV-Apparatur geöffnet. Eventuell gebildete unkondensierbare Gase (H_2 , CH_4) wurden abgetöplert, die flüchtigen Produkte in die HV-Apparatur eindestilliert und dann näher untersucht.



Bei allen Umsetzungen, die ausserhalb der HV-Apparatur durchgeführt wurden, wurde stets auf Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit (Stickstoff-Atmosphäre, Trockenrohre) geachtet. Zum Rühren der Reaktionsgemische wurde ein Magnetrührer verwendet. Zur Abtrennung der löslichen, nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Verbindungen von unlöslichen Anteilen durch Filtration wurde ein Vakuumfiltriergerät (s. Abb. 2) benützt.

Abb. 2

II. Analysenmethoden

1) Nichtkondensierbare Gase

Die bei den Reaktionen gebildeten unkondensierbaren Gase (Wasserstoff, Methan) wurden über zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen der HV-Apparatur abgetöplert und gasvolumetrisch bestimmt. Methan wurde durch seinen Dampfdruck von 10 Torr bei -196° (Siedetemperatur des flüss. Stickstoffs) identifiziert.

2) Hydrid-Wasserstoff

Die Substanzen wurden in einer Zersetzungsfalle an der HV-Apparatur oder im Einschlussrohr (bei erhöhter Temperatur) mit 1n H_2SO_4 zersetzt und der dabei entstandene Wasserstoff wie unter 1) beschrieben, bestimmt:

$$\% H^- = \frac{\text{mMol } H_2 \cdot 1.008 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

3) Bor

Der Borgehalt einer Substanz wurde als Borsäure durch Titration in Gegenwart von Mannit gegen Bromkresolpurpur als Indikator nach der von H. SCHÄFER und A. SIEVERTS ⁷³⁾ beschriebenen Methode ermittelt:

$$\% B = \frac{\text{ml } 0.1n \text{ NaOH} \cdot 10.82 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

Der Aufschluss der Substanzen erfolgte: a) durch Oxydation mit H_2O_2 im alkalischen Medium, b) mit Na_2O_2 in einer Nickel-Bombe nach B. WURZ-SCHMITT ^{74,75)}, c) durch Schmelzen der Substanz mit Na_2CO_3 im Platintiegel (diese, von D.L. HUNTER, L.L. PETERSON und H. STEINBERG ⁷⁶⁾ angegebene Methode ist vor allem für Bor-Ester und Verbindungen mit B-C- und B-N-Bindungen geeignet).

In den Fällen, wo die Anwesenheit störender Substanzen eine direkte Titration der Borsäure nicht ermöglichte, wurde die Borsäure in den Methylester überführt, der abdestilliert und wieder zu Borsäure verseift wurde ⁷⁷⁾).

4) Schwefel

Der Schwefel in den Verbindungen wurde zu Sulfat oxydiert und gravimetrisch durch Fällung mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ oder komplexometrisch nach G. SCHWARZENBACH ⁷⁸⁾ bestimmt:

⁷⁷⁾ Eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens geben E. SCHULEK und G. VASTAGH ⁷⁷⁾.

$$\% \text{ S} = \frac{\text{mg BaSO}_4 \cdot 0.1373 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\text{ml } 0.1\text{n BaCl}_2 \cdot 32.06 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

5) Stickstoff

Leichtzersetzliche Substanzen wurden direkt der Kjeldahl-Destillation unterworfen, schwerzersetzliche jedoch vorher mit Selen-Reaktionsgemisch nach Kjeldahl aufgeschlossen. Das bei der Destillation übergehende Destillat (Ammoniak oder flüchtige Amine) wurde in einer bestimmten Menge vorgelegter Salzsäure aufgefangen und die überschüssige Säure gegen Methylorange zurücktitriert:

$$\% \text{ N} = \frac{\text{ml } 0.1\text{n HCl} \cdot 14.008 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

6) Halogenide

Nach Entfernung reduzierend wirkender Bestandteile wurden Chlorid und Bromid nach Volhard, Jodid nach Mohr titriert:

$$\% \text{ Halogenid} = \frac{\text{ml } 0.1\text{n AgNO}_3 \cdot \text{MG} \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

$$\text{MG: Cl} = 35.46, \text{ Br} = 79.92, \text{ J} = 126.91.$$

7) Lithium

Die bei den Hydrolysen von entsprechenden Lithiumverbindungen freigesetzte Base LiOH wurde mit 0.1n HCl gegen Bromkrisolpurpur als Indikator titriert oder indirekt durch Chloridbestimmung ermittelt:

$$\% \text{ Li} = \frac{\text{ml } 0.1\text{n HCl} \cdot 6.94 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

III. Darstellung der Ausgangsstoffe

1. Schwefel-Halogen-Verbindungen

Dichlor-disulfan S_2Cl_2 , Dichlor-sulfan SCl_2 und Schwefel-tetrachlorid SCl_4 wurden nach G. BRAUER⁷⁹⁾ aus Schwefel und Chlor bzw. SCl_2 und Chlor hergestellt. Das SCl_2 wurde immer im frischdestillierten Zustand verwendet, da es sich nach



zersetzt. Das Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur zu etwa 18% auf der rechten Seite, wie T.M. LOWRY und G. JESSOP ³⁴⁾ zeigten. Die Zugabe von etwa 1% PCl_3 bei der Fraktionierung erlaubt die Reindarstellung von SCl_2 , kann aber die Disproportionierung nicht verhindern (frischdestilliertes SCl_2 mit 1% PCl_3 erreicht nach einer Stunde bei 20° bereits $\frac{1}{4}$ des obigen Gleichgewichtswertes).

Das SCl_4 , das nur unter -30° beständig ist, wurde gleich in dem zur weiteren Reaktion vorgesehenen Gefäß hergestellt und unterhalb -40° weiter umgesetzt.

Die im Handel erhältlichen Verbindungen Thionyl- und Sulfurylchlorid (E. MERCK, rein) wurden über eine Widmerkolonne nochmals fraktioniert.

2. Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Diese Verbindung wurde nach E.S. BLAKE ⁸⁰⁾ aus Dimethylamin und SCl_2 dargestellt; Sdp. 32°-33°/12 Torr (Lit. Sdp. 33,5°-36°/14 Torr). Nach zweimaliger fraktionierter Kondensation im HV bei -26° hatte das Produkt eine 0°-Tension von 2.9 Torr (Lit. 2.8 Torr ¹²⁾). IR-Spektrum s. Kapitel X.

3. Bis(dimethylamino)-disulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$

Die Darstellung erfolgte nach A. MICHAELIS und K. LUXEMBURG ⁸¹⁾ aus Dimethylamin und S_2Cl_2 ; Sdp. 80°-81°/20 Torr (Lit. Sdp. 82°/22 Torr). Sehr reines $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ ist auch bei schonender Destillation im HV nicht herstellbar, da dabei immer Zersetzung unter Bildung von Monosulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und Polysulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_x$ eintritt.

4. Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$

Analog der von A. MICHAELIS ⁸²⁾ für die Tetraäthyl-Verbindung angegebenen Vorschrift wurde das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ hergestellt.

Unter Rühren wurde 1 Mol SOCl_2 (in 100 ml Äther) zu einer auf -30° gekühlten Lösung von 4 Mol Dimethylamin in 1.5 l Äther langsam zugetropft. Aus der ätherischen Lösung, die von dem ausgefallenen Dimethylaminhydrochlorid abfiltriert wurde, konnte nach Abziehen des Äthers das Tetramethyl-thionylamid durch zweimalige Destillation im Wasserstrahlvakuum rein erhalten werden. Sdp. 71°-72°/12 Torr (Lit. Sdp. 63°-65°/4 Torr ¹²⁾). IR-Spektrum s. Kap. X.

5. Tetramethyl-sulfurylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

R. BEHREND ⁵⁹⁾ beschreibt erstmals die Darstellung dieser Verbindung durch Umsetzung von Dimethylamin mit Sulfurylchlorid in abs. Chloroform. Wir führten die Darstellung in abs. Äther durch. Das Reaktionsgemisch, das nach Entfernung des Äthers eine fast farblose Kristallmasse war, wurde mit destilliertem

Wasser gut gewaschen (Entfernung des Dimethylaminhydrochlorids) und das zurückbleibende $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ durch zweimaliges Umkristallisieren aus abs. Methanol und anschliessender Sublimation im HV gereinigt. Es ist eine rein weisse, schön kristalline Verbindung, Smp. 73° (Lit. 73°). IR-Spektrum s. Kap. X.

6. Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl^+)

Die Herstellung dieser bisher nur in einem Patent ⁸³⁾ erwähnten Verbindung wurde auf 3 verschiedenen Wegen mit Erfolg versucht:

a) durch Spaltung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ mit Chlor, b) durch Spaltung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ mit R_2BCl oder HCl und c) durch Komproportionierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ mit SCL_2 . Hier sei nur die Reaktion a) angegeben; die Umsetzungen nach b) und c), die sich als die besseren Methoden zur Darstellung von Me_2NSCl erwiesen, werden in den Versuchen 31 und 72 sowie 78 beschrieben.

In einem kleinen Zweihalskolben wurde in 6.45 g = 23.6 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ unter Eiskühlung trockenes Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 2.99 g (= 23.6 mmol Cl_2) eingeleitet. Die Reaktion setzt unter Erwärmung sofort nach



ein. Da man das Bis(dimethylamino)-disulfan nicht ganz rein herstellen kann, erhält man reines Me_2NSCl erst nach mehrmaliger Destillation im Vakuum als eine rotbraune, stechend riechende Flüssigkeit, die sehr hydrolyseempfindlich und bei RT nicht beständig ist, Sdp. $26^\circ\text{--}27^\circ/10$ Torr (Lit. Sdp. $34^\circ/14$ Torr). Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6.60 g (= 68% d.Th.). IR-Spektrum s. Kap. X.

Analyse:

Element	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mmol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	Me_2NSCl % gef.	% ber.
Cl	172.0	15.39 ml 0.1n AgNO_3	0.895	1.01	31.73	31.77
N	124.8	11.07 ml 0.1n HCl	0.887	1.00	12.43	12.55

⁸³⁾ Eine Übersicht über Darstellung und Umwandlung von Dialkylamino-chlor-sulfanen (Dialkylamino-sulfensäure-halogeniden) gibt A. DORLARS ⁴⁵⁾, S. 745.

7. Dimethyl-disulfan Me_2S_2

Bei der Alkylierung von Na_2S_2 mit Natriummethylsulfat ⁸⁴⁾ wurde das Dimethyl-disulfan nur in sehr geringer Ausbeute erhalten. Deshalb wurde die Alkylierung mit Methylchlorid mit Erfolg durchgeführt.

Zur Darstellung des Na_2S_2 wurde technisches Na_2S mit der berechneten Menge Schwefel geschmolzen und die erkaltete Schmelze klein zerteilt. Das Na_2S_2 wurde mit Methanol durch Kochen am Rückfluss herausgelöst und in diese Lösung (150 g = 1.36 Mol Na_2S_2 in 1.5 l Methanol) bei RT unter Rühren Methylchlorid eingeleitet. Nach einer Stunde setzte die Reaktion unter Erwärmen und Abscheiden von NaCl ein; nach etwa 6 Stunden war die anfangs gelbe Lösung entfärbt und die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 3.5 l Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Die Hauptmenge des Me_2S_2 schied sich als gelbliches Öl ab und wurde abgetrennt. Der in der Lösung verbliebene Anteil wurde mit Äther extrahiert, und das Öl, zusammen mit den Ätherauszügen, über CaCl_2 getrocknet, der Äther abgezogen und das Dimethyl-disulfan über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. Sdp. $109^\circ\text{--}110^\circ$, Smp. -85.5° , Ausbeute: 57 g (= 45% bez. auf einges. Na_2S_2). Lit.: Sdp. 112° ⁸⁴⁾, Smp. -84.69° ⁸⁵⁾.

8. Methyl-chlor-sulfan MeSCl

Das MeSCl wurde nach der von I.B. DOUGLASS und B.SAID FARAH ⁸⁶⁾ angegebenen Vorschrift durch Umsetzung von Me_2S_2 mit Cl_2 bei -35° hergestellt und, wie von H. BRINZINGER und Mitarbeiter ⁴⁰⁾ beschrieben, destilliert. Dann erfolgte eine nochmalige Reinigung durch fraktionierte Kondensation im HV (Ausgangsbad: -20° , Vorlage I: -35° , II: -70° , III: -145°), wobei sich das reine MeSCl in II sammelte. Da es Quecksilber angreift, war eine Dampfdruckbestimmung nicht möglich (0° -Tension etwa 185 Torr). Das Methylchlor-sulfan ist eine charakteristisch gelb-rot gefärbte, nur bei tiefer Temperatur (-35°) längere Zeit beständige, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sie muss sehr vorsichtig gehandhabt werden, denn sie ruft heftige Kopfschmerzen hervor und erzeugt, auf die Haut gebracht, schwer heilende Ausschläge. Sdp. $26^\circ/54$ Torr, Ausbeute: fast quantitativ. Lit.: Sdp. $27^\circ\text{--}28^\circ/53\text{--}60$ Torr ⁴⁰⁾.

Analyse:

Einwaage: 205.4 mg, Verbrauch 0.1n AgNO_3 = 24.62 ml
% Cl : Gef. 42.50, ber. 42.95.

9. Dialkylamino-methyl-sulfane R_2NSMe

Die Verbindungen Me_2NSMe und $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ wurden durch Umsetzung von Methyl-chlor-sulfan mit Dimethyl- bzw. Diäthylamin in Äther bei -60° hergestellt. Die Beschreibung der Darstellung, sowie der Eigenschaften der beiden

bisher unbekannten Verbindungen findet sich in den Versuchen 25 und 26.

10. Diboran (BH_3)₂

Diboran wurde nach der von H.I. SCHLESINGER und H.C. BROWN ⁸⁷⁾ entdeckten und dann verbesserten Methode ^{88, 89)} durch Reaktion von Borfluorid-diäthylätherat mit einer LiH-Suspension (durch Vermahlen von groben LiH unter abs. Äther in einer Kugelmühle hergestellt), unter Zusatz von LiBH_4 als Katalysator, dargestellt. Zur Entfernung des Äthers wurde das Diboran durch eine auf -120° gekühlte Falle in die HV-Apparatur eindestilliert und bei -150° nochmals fraktioniert. Tension bei -111.9° 224.8 Torr, Lit.: bei -111.9° ^{+) 225 Torr ⁹⁰⁾}.

11. Lithiumboranat LiBH_4

LiBH_4 wurde nach H.I. SCHLESINGER und Mitarbeitern ⁹¹⁾ durch Umsetzung von Diboran mit ätherischer LiH-Suspension hergestellt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur und der Arbeitsweise geben H. NÖTH und H. BEYER ⁵⁴⁾, die die Vorschrift von E. WIBERG und O. KLEJNOT ⁹²⁾ modifizierten.

Festes LiBH_4 wurde durch Abziehen des Äthers einer 0.8molaren LiBH_4 -Lösung gewonnen. Dabei fiel das LiBH_4 in schönen Kristallen (Ätherat) aus, die durch Erhitzen im HV auf 100° vom Äther befreit wurden. Dabei bildete sich ein feines, leichtzerstäubendes, sehr hygroskopisches Pulver. Die Bestimmung der Reinheit erfolgte durch Messung des bei der sauren Hydrolyse freiwerdenden Hydrid-Wasserstoffs: 51.0 mg = 2.34 mmol LiBH_4 ergaben 9.19 mmol H_2 , das Produkt war also 98.2proz.

12. Kaliumboranat KBH_4

KBH_4 wurde nach der von M.D. BANUS, R.W. BRAGDON und A.E. HINCKLEY ⁹³⁾ angegebenen Vorschrift durch Umsetzung von käuflichem NaBH_4 mit Kalilauge hergestellt und nach Waschen mit kaltem Äthanol 5 Stunden im HV bei 90° getrocknet. Reinheit: 333.6 mg = 6.18 mmol KBH_4 ergaben 23.78 mmol H_2 , das Produkt war also 96.1proz. ⁺⁺⁾.

13. Borchlorid BCl_3 , Dipropyl- und Dibutylborchlorid Pr_2BCl bzw. Bu_2BCl , Triphenylbor BPh_3

Diese Verbindungen stellte Herr Dr. H. NÖTH freundlicherweise zur Verfügung.

^{+) Als konstantes Kältebad wurde reinstes CS_2 verwendet.}

^{++) Zur Darstellung eines 99.66proz. KBH_4 siehe ⁹⁶⁾.}

Die Reinigung des Borchlorids erfolgte durch mehrfache fraktionierte Kondensation im HV (Ausgangsbad: -75° , Vorlage I: -103° , II: -183°). Das reine BCl_3 , das sich in I ansammelte, hatte eine 0° -Tension von 479 Torr (Lit. 477 Torr) und wurde in einem Vorratskolben der HV-Apparatur aufbewahrt.

Das Dipropyl- und Dibutylborchlorid wurde durch Destillation im Vakuum über eine Kolonne rektifiziert:

Verbindung	gefunden	Literatur
Pr_2BCl	Sdp. 36° - 40° /10 Torr	Sdp. 127° /760 Torr ⁹⁴⁾
Bu_2BCl	Sdp. 56° - 58° /10 Torr	Sdp. 47° - 48° /7 Torr ⁹⁵⁾

14. Trimethylbor BMe_3

BMe_3 wurde nach J.C. PERRINE und R.N. KELLER ⁹⁷⁾ durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid in Butyläther mit reinem Borsäure-trimethylester ^{†)} im HV hergestellt und in einer Falle einkondensiert. Nach zweimaliger frakt. Kondensation (Ausgangsbad: -92° , Vorlage I: -122° , II: -183°) konnte in II reines Trimethylbor erhalten werden; Tension: -78° 33 Torr (Lit. -78.4° 32 Torr ⁹⁸⁾).

15. Lösungsmittel

Die Reinigung und Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Methoden, die von H. LUX ⁶⁹⁾, C. WEYGAND ⁹⁹⁾, M. PESTEMER ¹⁰⁰⁾ und J.A. RIDDICK u. E.E. TOOPS Jr. ¹⁰¹⁾ ausführlich beschrieben werden.

Alle verwendeten Lösungsmittel waren absolut, so dass darüber bei den Versuchsbeschreibungen keine besonderen Angaben gemacht werden.

^{†)} Der Borsäure-trimethylester wurde aus B_2O_3 und MeOH hergestellt und, nach Behandeln des gebildeten Azeotrops mit LiCl, durch Fraktionierung über eine Kolonne gereinigt. Eine Zusammenfassung über die Darstellung von Borsäure-Ester geben H. STEINBERG und D.C. HUNTER ¹⁰²⁾.

IV. Beschreibung der Versuche

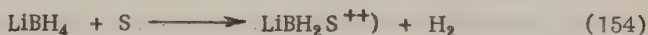
1. Reaktion der Alkaliborane mit Schwefel und den Schwefel-Chlor-Verbindungen S_2Cl_2 , $MeSCl$, Me_2NSCl , $SOCl_2$ und SO_2Cl_2

Versuche 1-3: Reaktion von $LiBH_4$ mit S in Äther bei RT im Einschlussrohr.

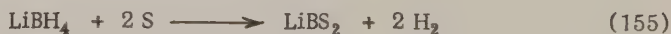
Durchführung: Im HV sorgfältig getrockneter Schwefel wurde mit ätherischer $LiBH_4$ -Lösung im Molverhältnis 1 : 1 (Versuche 1-2), bzw. 2 : 1 (Versuch 3) im Einschlussrohr unter HV abgeschmolzen und bei RT zur Reaktion gebracht. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Öffnen der Einschlussrohre an der HV-Apparatur wurde der Reaktionswasserstoff abgetöplert und gasvolumetrisch bestimmt, der Äther abdestilliert und fraktioniert. Bei allen Umsetzungen konnten keine weiteren flüchtigen Produkte (wie z.B. H_2S oder $(BH_3)_2$) aufgefunden werden.

Versuch	S	$LiBH_4$	Rk.-Zeit	H_2	Umsetzungs- verhältnis S : H_2
	mMol eingesetzt		Tage	mMol geb.	
1	15.65	15.65	4	15.19	1.00 : 0.97
2	14.91	14.91	8	14.74	1.00 : 0.99
3	12.02	6.01	8	6.28	1.00 : 1.04 +)

Bei diesen Umsetzungen hatte also 1 Mol S mit 1 Mol $LiBH_4$ unter Bildung von 1 Mol H_2 reagiert, woraus man ersieht, dass eine Reaktion nach



stattfindet, jedoch kein Lithium-metathioborat gemäss



gebildet wird.

Ergebnis: In ätherischer Lösung reagiert $LiBH_4$ mit Schwefel bei RT im Molverhältnis 1 : 1 unter Bildung von 1 Mol Wasserstoff.

+) Bei dieser Umsetzung konnten 0.192 g = 5.99 mMol Schwefel mit CS_2 aus dem Rückstand extrahiert werden, so dass nur 6.03 mMol Schwefel reagiert hatten.

++) Diese Formel soll nur die formale Zusammensetzung wiedergeben.

Versuch 4: Reaktion von LiBH_4 mit S in Äther bei RT unter Normaldruck.

Durchführung: 5.32 g = 166 mMol Schwefel wurden in einem 250 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler und Magnetrührer versehen war, mit 240 ml einer 0.69molaren ätherischen LiBH_4 -Lösung (= 166 mMol LiBH_4) versetzt und bei RT kräftig gerührt. In etwa einer halben Stunde hatte der Schwefel, der in Äther nur sehr wenig löslich ist, unter Bildung einer gelben Lösung reagiert. Diese Lösung ist bei RT nur kurze Zeit beständig und reagiert unter heftiger H_2 -Entwicklung und Abscheidung eines gelblichen Festproduktes weiter. Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung hatte sich über dem Festprodukt eine nahezu farblose, ölige Schicht aus der ätherischen Lösung abgeschieden. Mit Hilfe eines Vakuumfiltriergerätes (mit G_3 -Fritte) wurden die beiden flüssigen Phasen von dem Festprodukt (a) abfiltriert und mittels eines Scheidetrichters getrennt. Die leichtere Schicht (c) bestand vorwiegend aus Äther. Bei dem Versuch, aus einem Teil der farblosen, öligen Schicht (b) den noch enthaltenden Äther im HV abzuziehen, trat Zersetzung der sich dabei abscheidenden Festprodukte ein. Es handelte sich um ein bei RT stabiles Ätherat einer B-S-Verbindung, deren Zusammensetzung durch Verhältnisanalyse bestimmt wurde. Das abgetrennte Festprodukt wurde mit Äther gewaschen und im HV getrocknet.

Analysenergebnisse:

a) Gelblicher, fester Rückstand (Gesamtmenge 2.91 g)

Element	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gefunden
Li	238.2	87.3 ml 0.1n HCl	3.66	2.27	25.43
S	143.4	538.9 mg BaSO_4 = 74.0 mg S	1.61	1.00	51.62
B	238.2	8.50 ml 0.1n NaOH	0.36	0.24	3.86
H^+	285.3	3.51 mMol	1.23	0.76	1.24
					82.15%

Aus diesen Werten ersieht man, dass es sich bei dem Festprodukt vorwiegend um Li_2S handelt, das eine kleine Menge von LiBH_4 oder LiBH_3OH enthält, da der Borgehalt dem Zuviel an Lithium entspricht. Im Festprodukt befanden sich noch 17.85% Äther, die sich im HV bei RT nicht entfernen liessen. Beim Erhitzen auf 180° spaltet sich nur geringfügig Äther ab. Bei der Hydrolyse dieses

Produktes tritt Äthylmercaptan auf, das aus dem bei der Reaktion



gebildeten Lithium-äthylmercaptid entsteht.

b) Farblose, ölige Flüssigkeit (Gesamtmenge 35 ml; es wurden jeweils 2 ml Flüssigkeit zu jeder Bestimmung eingesetzt)

Element	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{\text{ml Flüss.}}$	Molverhältnis
Li	23.20 ml 0.1n HCl	1.16	1.00
S	1121 mg BaSO_4 = 4.80 mMol S	2.40	2.06
B	67.21 ml 0.1n NaOH	3.36	2.90
H ⁺	13.74 mMol	6.87	5.92

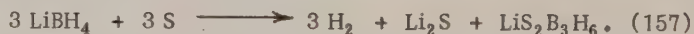
Es handelt sich hier um ein Ätherat der Verbindung $\text{LiS}_2\text{B}_3\text{H}_6$.

c) Ätherische Schicht

In dieser Phase befand sich nur eine kleinere Menge des unreinen Ätherates (Gesamtmenge: Li = 8.85 mMol, B = 22.80 mMol; Li : B = 1.00 : 2.58).

Das Ätherat der Verbindung $\text{LiS}_2\text{B}_3\text{H}_6$ (9.8 mMol) wurde mit 5 ml Triäthylamin eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Dabei schied sich ein gelbes Festprodukt ab. Nachdem im HV der freigesetzte Äther und das überschüssige Amin abgezogen worden war, konnten 0.80 g N-Triäthylborazan (= 6.96 mMol) bei 41°-42° abdestilliert werden. Dies ist ein Beweis dafür, dass in der Verbindung BH_3 -Gruppen vorliegen. Der gelbe Rückstand, der nach H_2S roch, enthielt auf Grund des IR-Spektrums noch BH-Bindungen.

Ergebnis: Eine ätherische LiBH_4 -Lösung reagiert mit Schwefel bei RT nach:



Aus der als Ätherat isolierbaren Verbindung $\text{LiS}_2\text{B}_3\text{H}_6$ lassen sich mit Triäthylamin BH_3 -Gruppen abspalten.

Versuch 5: Reaktion von LiBH_4 mit S in Äther bei RT unter Normaldruck

Wie der vorhergehende Versuch zeigte, bildet sich bei der Umsetzung von LiBH_4 mit Schwefel in Äther in einer gewissen Zeit bei RT eine klare, gelbe Lösung, die sich jedoch bald unter heftiger H_2 -Entwicklung und Trübung zersetzte. Da Schwefel in Äther nur sehr wenig löslich ist, muss man daraus schließen, dass die gebildete gelbe Lösung ein Zwischenprodukt der Reaktion enthält, das untersucht werden sollte.

Durchführung: Es wurden $1.96 \text{ g} = 61 \text{ mmol}$ Schwefel mit 61 mmol LiBH_4 (in Äther) versetzt und unter Kühlung bei 0° gut durchgerührt. Da innerhalb von 5 Stunden eine Abnahme des suspendierten Schwefels nicht zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch auf RT gebracht und, nachdem sich der Schwefel innerhalb einer halben Stunde gelöst hatte, rasch auf -50° abgekühlt. Die Hauptmenge des Äthers wurde bei dieser Temperatur abgezogen. Es blieben gelbe Blättchen zurück, die nur unterhalb 0° stabil waren. Die Verhältnisanalyse zweier ungewogener Proben ergaben:

Probe	Element	Messwerte	mmol	Umsetzungs- verhältnis
1	Li	23.56 ml 0.1n HCl	2.36	1.00
	B	24.10 ml 0.1n NaOH	2.41	1.02
	H^-	7.51 mmol H_2	7.51	3.18
2	B	$\frac{1}{4}$; 13.70 ml 0.1n NaOH	1.37	1.00
	S	$\frac{1}{4}$; 296.5 mg BaSO_4	1.27	0.93

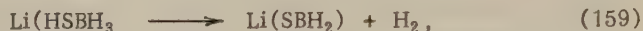
Demnach kommt dem Zwischenprodukt die Zusammensetzung $\text{Li}(\text{HSBH}_3)$ zu. Die untersuchte Probe enthielt noch etwas LiBH_4 . Es gelang nicht, die Verbindung ätherfrei (Substanz wird bei fortgesetztem Abziehen des Äthers unter Zersetzung schmierig) und frei von LiBH_4 zu bekommen. Wegen der grossen Hydrolyseempfindlichkeit und Zersetzlichkeit ist eine Reinigung durch Umkristallisieren kaum möglich. Legt man den obigen Analysenwerten das Verhältnis B : S zugrunde, so bestand die Substanz zu 93% aus $\text{Li}(\text{HSBH}_3)$ und zu 7% aus LiBH_4 ; hieraus errechnet sich das Verhältnis $\text{B} : \text{H}^- = 1.00 : 3.07$.

Ergebnis der Versuche 1-5: Auf Grund dieses und der in den vorhergehenden Versuchen (Versuche 1-4) erhaltenen Ergebnisse kann man die Reaktion von LiBH_4 mit S in Äther bei RT folgendermassen angeben:

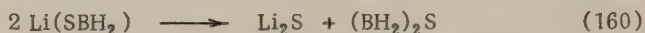
Schwefel setzt sich mit LiBH_4 nach



unter Bildung des Lithium-thiohydroxo-boranats $\text{Li}(\text{HSBH}_3)$ um, das als Zwischenprodukt der Reaktion gefasst werden kann. Die Verbindung ist jedoch bei RT instabil und zerfällt nach



das in ätherischer Lösung nach

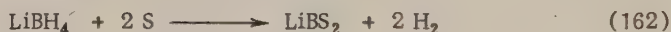


unter Bildung von Lithiumsulfid und Diborylsulfan weiterreagiert. Letzteres stabilisiert sich durch Anlagerung an 1 Mol $\text{Li}(\text{SBH}_2)$ zu $\text{Li}(\text{S}_2\text{B}_3\text{H}_6)$:



Versuche 6-7: Reaktion von LiBH_4 mit S ohne Lösungsmittel

Da in ätherischer Lösung bei der Umsetzung von LiBH_4 mit S nur 1 Mol H_2 je Mol S entwickelt wird (s. Versuche 1-3), war zu prüfen, ob nicht ohne Lösungsmittel und bei erhöhter Temperatur eine Reaktion nach



unter Bildung von Lithium-methathioborat eintritt.

Durchführung: Schwefel wurde mit festem LiBH_4 im Einschlussrohr unter HV abgeschmolzen und nach dem Erhitzen wieder unter HV geöffnet. Nach dem Abtöplern des Reaktionswasserstoffs wurden die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches frakt. kondensiert (Ausgangsbad von -183° bis auf RT aufgetaut, Vorlage I: -40° , II: -120° , III: -154° , IV: -183°). Dabei trat nur in III ein Kondensat von reinem H_2S auf (Tension bei -111.8° : gef. 16 Torr, Lit. 16 Torr). Im Einschlussrohr verblieben feste, nichtflüchtige Rückstände, die aus grauen und schwarzen Anteilen bestanden und zwar unabhängig davon, ob die Reaktion bei 200° oder 280° durchgeführt wurde. Da bei erhöhter Temperatur im HV kein Borsulfid absublimiert werden konnte, lag also kein Gemisch von B_2S_3 mit Li_2S vor.

Die festen, nichtflüchtigen Rückstände hatten die Zusammensetzung:

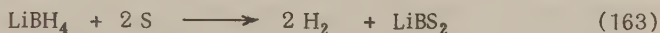
Versuch 6: $\text{Li}_{1.00} \text{B}_{1.00} \text{S}_{1.33} \text{H}_{1.11}$

Versuch 7: $\text{Li}_{1.00} \text{B}_{1.00} \text{S}_{1.68} \text{H}_{0.07}$

Diese Zusammensetzungen ergeben sich aus der Stoffbilanz:

Versuch	LiBH ₄ mmol eingesetzt	S	Rk.-Zeit Stunden	Rk.-Temp. °C	H ₂ mmol gebildet	H ₂ S
6	3.53	7.88	5	200	1.98	3.18
7	3.30	7.04	12	280	5.00	1.49

Ergebnis: Auf Grund dieser Versuchsergebnisse muss die Gesamtreaktion gemäss den Gleichungen



ablaufen. Bei beiden Umsetzungen entsteht ein Zuviel an Wasserstoff, das nur von der Zersetzung von LiBH₄ (oder evtl. gebildeten Diborans) herrühren kann. Für diese Zersetzung spricht, dass bei 280° prozentual mehr Wasserstoff als bei 200° entsteht, und dass die Rückstände grau bis schwarz sind. Da im HV kein B₂S₃ absublimiert werden konnte, liegt also kein Gemisch von Li₂S mit B₂S₃ vor. Das Reaktionsprodukt besteht aus unreinem LiBS₂.

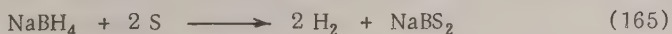
Versuch 8: Reaktion von NaBH₄ mit S.

Durchführung: Wie bei den Versuchen 6-7

Ansatz: 0.2005 g = 6.43 mmol S
0.1491 g = 3.94 mmol NaBH₄

Bei einer Reaktionsdauer von 12 Stunden bei 280° waren 6.21 mmol Wasserstoff, jedoch keine weiteren flüchtigen Produkte (wie H₂S, (BH₃)₂) entstanden. Aus dem gelb-grünen festen, nichtflüchtigen Reaktionsprodukt konnte mit CS₂ kein Schwefel extrahiert werden. Das Umsetzungsverhältnis betrug S : H₂ = 1.00 : 0.97. Da sich bei erhöhter Temperatur kein Borsulfid abtrennen liess, handelte es sich um das Natrium-metathioborat NaBS₂. Es ist eine gelb-grüne, feinkristalline, hygroskopische Substanz, die leicht hydrolysiert und mit Diäthylamin, im Gegensatz zu B₂S₃, nur sehr langsam reagiert.

Ergebnis: Bei 280° bildet sich aus NaBH₄ und Schwefel nach



das Natrium-metathioborat.

Versuch 9: Darstellung von NaBS₂

Durchführung: 3.225 g = 100.5 mMol Schwefel wurden mit 0.704 g = 18.7 mMol NaBH₄ in einem Mikrokolben gut gepulvert und innig vermischt. Nach Aufsetzen eines Luftkühlers mit Quecksilberschluss wurde die Luft durch trockenen Stickstoff verdrängt und dann das Reaktionsgemisch auf 230° erhitzt; es trat keine Reaktion ein. Erhitzt man jedoch auf 240°-250° weiter oder zündet das kalte Gemisch an einer Stelle mit einer Flamme, so setzt die Reaktion so heftig unter H₂-Entwicklung ein, dass ein Teil des flüssigen Schwefels in den Luftkühler empor gerissen wird. Nachdem das Reaktionsgemisch durchreagiert hatte, wurde noch bis auf 300° erhitzt, das spröde, gelbbraune Produkt nach dem Abkühlen mechanisch zerkleinert und der überschüssige Schwefel mit CS₂ extrahiert. Nach dem Trocknen im HV verblieb ein hellgelbes Pulver.
Ausbeute: 1.52 g NaBS₂ (= 83.5% d.Th.).

Analysenergebnisse:

Element	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Umsetz.- verhältn.	NaBS ₂	
					% gef.	% ber.
Na	87.8	9.03 ml 0.1n HCl	1.029	1.07	23.65	23.47
B	87.8	8.45 ml 0.1n NaOH	0.962	1.00	10.42	11.05
S	112.9	534.3 mg BaSO ₄ = 2.285 mMol	2.024	2.10	64.91	65.47

Ergebnis: Die Darstellung grösserer Mengen von Natrium-metathioborat gelingt durch Umsetzung von NaBH₄ mit S (im Überschuss) unter Atmosphärendruck.

Versuch 10: Darstellung von KBS₂

Durchführung: Wie bei Versuch 8.

Ansatz: 0.2073 g = 6.46 mMol S
0.1822 g = 3.38 mMol KBH₄
Reaktionsdauer: 6 Stunden bei 330°.

Bei der Umsetzung entstanden 6.06 mMol Wasserstoff, weitere flüchtige Produkte traten nicht auf. Aus dem Rückstand konnten 0.0130 g Schwefel (= 0.41 mMol) mit CS₂ extrahiert werden, so dass das Umsetzungsverhältnis

$$\text{S} : \text{H}_2 = 1.00 : 1.00$$

war.

Das Kalium-metathioborat, KBS_2 , ist eine gelbe, feinkristalline Substanz, die leicht hydrolysiert und, wie das NaBS_2 , mit Diäthylamin nur langsam reagiert.

Ergebnis: Bei 330° bildet sich aus KBH_4 und Schwefel Kalium-metathioborat KBS_2 .

Versuch 11: Reaktion von LiBH_4 mit S_2Cl_2

Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden zu 88.0 ml einer auf -65° gekühlten 0.55molaren ätherischen LiBH_4 -Lösung (= 48.40 mMol LiBH_4) langsam unter Rühren 3.27 g = 24.20 mMol S_2Cl_2 (in Äther) zugetropft. Unter Abscheidung eines weiss-gelblichen Festproduktes setzte sofort eine heftige Reaktion unter H_2 -Entwicklung ein. Nach einer Stunde hatten sich 24.20 mMol H_2 gebildet. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches auf 20° konnten weitere 7.46 mMol H_2 abgepumpt werden. Zur Aufarbeitung wurden die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches frakt. kondensiert (Ausgangsbad: -120° bis -70° , Vorlage I: -105° , II: -145° , III: -183°). In I und II befand sich diboranhaltiger Äther (0° -Tension: 204 Torr, reiner Äther 183 Torr), es war nicht möglich, das gesamte Diboran durch mehrfach wiederholte frakt. Kondensation abzutrennen⁺). Deshalb wurde der im Äther verbliebene Rest mit verdünnter Säure zersetzt und das Bor bestimmt: Verbrauch 0.1n NaOH 95.00 ml, das entspricht 4.75 mMol $(\text{BH}_3)_2$. In III befanden sich 14.26 mMol $(\text{BH}_3)_2$, die Gesamtmenge betrug somit 19.01 mMol.

Das feste, uneinheitliche, weisse und gelbe Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt, dabei entwickelten sich 11.40 mMol H_2 . Der gelbe Anteil war elementarer Schwefel (1.24 g = 38.60 mMol = 79.8% d.Th.). Der durch Extraktion nicht erfasste Schwefel bildete bei der Hydrolyse mit verd. HCl H_2S , das jedoch nicht quantitativ bestimmt wurde. Alles Chlorid des S_2Cl_2 lag in der Lösung vor (Verbrauch 0.1n AgNO_3 für $\frac{1}{10}$: 48.26 ml; gef. Cl^- = 48.26 mMol = 99.7%).

Die Stoffbilanz des Versuches ergibt folgendes Bild: Legt man die Diboran- (19.01 mMol) und die isolierte Schwefelmenge (38.60 mMol) als Ausgangspunkt zugrunde ($\text{S} : (\text{BH}_3)_2 = 2.03 : 1.00$), dann entfällt von den insgesamt entwickelten $24.20 + 7.46 = 31.66$ mMol Reaktionswasserstoff, 19.01 mMol auf die Reaktion nach Gl. (166). Folglich sollte die Differenz an Wasserstoff, d.h. $31.66 - 19.01 = 12.65$ mMol H_2 nach Gl. (167) entstanden sein, während die Diboran- und Schwefelbilanz nur 9.80 mMol fordert. Da das in Gl. (167) geforderte $(\text{SBH}_2)_2$ sicher instabil ist und über eine Spaltung der S-S-Ketten zu einem " $\text{H}_2\text{B-S-B}$ "^H zu reagieren vermag, welches sicherlich seinerseits Wasserstoff unter Bildung von

⁺) Löslichkeitsangaben von $(\text{BH}_3)_2$ und LiBH_4 in Äther sind in der Arbeit von J.R. ELLIOT und Mitarbeitern¹⁰³⁾ zu finden.

"(H₂B-S-B-S-)_n" abspalten kann, ist es wohl berechtigt, den überschüssigen Wasserstoff von 12,65 - 9,80 = 2,85 mMol dieser Reaktion zuzuordnen. Da bei der Hydrolyse noch 11,40 mMol H₂ frei wurden, erhält man für das ursprünglich vorliegende "(H₂B-S)₂" in Form des H₂B-S-B $\begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ 14,25 mMol H⁻, was sehr gut mit dem aus der Stoffbilanz folgenden 14,70 mMol H⁻ übereinstimmt. Insgesamt wurden von dem eingesetzten 193,6 mMol H⁻ 188,8 mMol H⁻ bestimmt.

Ergebnis: LiBH₄ reagiert mit S₂Cl₂ im Molverhältnis 2 : 1 zu 80% nach



und zu 20% nach



Versuch 12: Reaktion von LiBH₄ mit MeSCl

Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden 2,2718 g = 27,60 mMol MeSCl mit 35,4 ml einer 0,78molaren, ätherischen LiBH₄-Lösung (= 27,60 mMol LiBH₄) zusammenkondensiert und dann auf -75° aufgetaut. Es setzte sofort unter Abscheidung eines weissen Festproduktes eine heftige H₂-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei -75° mit Hilfe eines Magnetrührers in Bewegung gehalten und dann eingefroren. Der entstandene Wasserstoff wurde abgetöplert; es waren 12,58 mMol. Die flüchtigen Produkte des Rk.-Gemisches wurden fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: von -183° langsam auf -65° und nach Abdestillieren des Äthers rasch auf -10° gebracht, Vorlage I: -65°, II: -105°, III: -145°, IV: -183°).

In I waren 0,8953 g einer farblosen Flüssigkeit (0°-Tension 7-8 Torr), die sich auf Grund des Schmelzpunktes (-83°) sowie der qualitativen Analyse (Isatintest bzw. Bleimercaptidbildung nach Reduktion) als Dimethyl-disulfan (9,50 mMol = 68,8% d.Th.) erwiesen.

Der in II und III einkondensierte, diboranhaltige Äther wurde vereint und das Bor nach der Hydrolyse des Diborans titriert. Verbrauch 0,1n NaOH = 28,40 ml, das entspricht 1,42 mMol Diboran.

In IV befanden sich 8,13 mMol reines Diboran. Der weisse, feste Rückstand war hydridaktiv und enthielt eine Me-S-Verbindung (mit verdünnter Säure wurde Mercaptan frei), die nicht isoliert werden konnte (vermutlich handelte es sich um (MeSBH₂)_x). Das im Rückstand befindliche Chlorid wurde bestimmt. Das

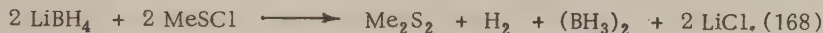
+) Der Wasserstoff liegt nur zu 60% als H⁻ vor.

Festprodukt wurde in Wasser gelöst und in $\frac{1}{10}$ der Lösung nach Abfiltrieren der unlöslichen Anteile das Chlorid titriert; Verbrauch 0.1n AgNO_3 27.45 ml, d.h. es lagen insgesamt 27.45 mMol Cl^- vor (= 99.5% d.Th.). Auch bei dieser Reaktion lag also das als MeSCl eingesetzte Chlor fast quantitativ als LiCl vor.

Stoffbilanz:

LiBH_4 mMol eingesetzt	MeSCl	Me_2S_2	LiCl mMol entstanden	H_2	$(\text{BH}_3)_2$
27.60	27.60	9.50	27.45	12.58	9.55

Ergebnis: LiBH_4 reagiert mit MeSCl in Äther bei -75° zu 69% nach:



Auf Grund der Stoffbilanz muss zu 31% eine Nebenreaktion



unter Bildung des Adduktes $\text{MeSH} \cdot \text{BH}_3$ stattgefunden haben, das jedoch bereits zu 36% nach



weiterreagiert hatte.

Versuch 13: Reaktion von LiBH_4 mit Me_2NSCl .

Durchführung: 8.2633 g = 74.04 mMol Me_2NSCl wurden mit 60.3 ml einer 1.23molaren, ätherischen LiBH_4 -Lösung (= 74.04 mMol LiBH_4) zusammenkondensiert und unter Rühren auf -10° aufgetaut. Unter H_2 -Entwicklung (16.91 mMol) schied sich ein uneinheitlicher, gelbweisser Niederschlag aus, aus dem Reaktionsgemisch konnten flüchtige Produkte nicht isoliert werden. Je Mol Me_2NSCl bildeten sich 0.23 mMol H_2 .

Der uneinheitliche Rückstand wurde mit Äther extrahiert, wobei ein Teil in Lösung ging. Nach Abziehen des Äthers verblieb im Kolben ein Substanzgemisch, bestehend aus einer gelben, pastenartigen Substanz und weissen Kristallen. Die Abtrennung der gelben, B, S und N enthaltenden Substanz gelang nur unvollkommen. Eine verlässliche analytische Untersuchung war nicht möglich. Dagegen konnte ein Teil der weissen Kristalle isoliert und analysiert werden:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ % gef.	% ber.
B	52.8	8.87 ml 0.1n NaOH	1.680	1.00	18.16	18.36
N	34.0	5.75 ml 0.1n HCl	1.690	0.99	23.69	23.75

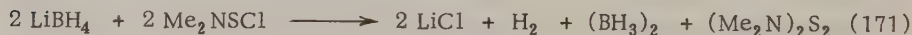
Auf Grund dieser Analyse sowie des Schmelzpunktes von 36° handelte es sich um das N-Dimethylborazan $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$.

Der extrahierte Rückstand wurde in Wasser gelöst, dabei blieben 1.7393 g = 53.10 mMol elementarer Schwefel zurück; in der Lösung befanden sich 73.60 mMol Chlorid, das sind 99.4% d.Th.

Ausser bei diesem eben beschriebenen Versuch wurden in 3 weiteren Umsetzungen (Versuche 13 b-d) die auftretenden flüchtigen Produkte in Abhängigkeit von der Rk.-Temperatur untersucht:

Vers.	Me_2NSCl mMol eingesetzt	LiBH_4	Rk.- Temp.	H_2 mMol entst.	$(\text{BH}_3)_2$	Umsetzungsverhältnis $\text{Me}_2\text{NSCl} : \text{H}_2 : \text{BH}_3$		
13 a	74.04	74.04	-10°	16.91	0.00	1.00	0.23	0.00
b	35.70	35.70	-30°	12.12	0.82	1.00	0.34	0.02
c	51.02	51.02	-45°	27.33	7.70	1.00	0.54	0.31
d	21.71	21.71	-65°	10.56	3.50	1.00	0.48	0.32

Ergebnis: Bei der Umsetzung von LiBH_4 mit Me_2NSCl verläuft bei tiefer Temperatur ($< -40^\circ$) die Hauptreaktion nach



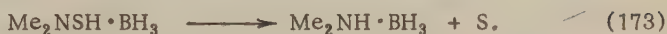
unter Bildung von Bis(dimethylamino)-disulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$. Es trat jedoch weniger Diboran, als Gl. (171) fordert, auf, da sich dieses an das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2$ anlagert.

Bei erhöhter Temperatur ($> -40^\circ$) tritt diese Kondensationsreaktion (nach Gl. (171)) gegenüber der Hydrierungsreaktion



zurück, was sich in der Abnahme des Verhältnisses $\text{Me}_2\text{NSCl} : \text{H}_2$ zeigt. Es schliesst sich eine Sekundärreaktion an, bei der die Verbindung $\text{Me}_2\text{NSH} \cdot \text{BH}_3$

im wesentlichen in Schwefel und N-Dimethylborazan zerfällt:



Ausserdem entsteht praktisch kein Diboran, da sich wohl bei dieser erhöhten Temperatur das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ bildet, das bei RT nach



zerfällt.

Versuch 14: Reaktion von LiBH_4 mit SOCl_2

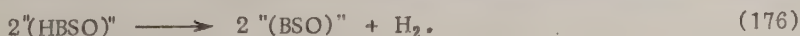
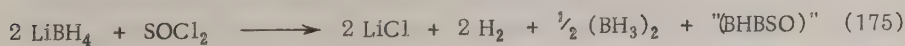
Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden 1.5530 g = 13.05 mMol SOCl_2 mit 41.43 ml einer 0.63molaren, ätherischen LiBH_4 -Lösung (= 26.10 mMol LiBH_4) einkondensiert und auf -80° aufgetaut. Es setzte sofort eine Reaktion unter H_2 -Entwicklung und Abscheidung eines gelblichen Festproduktes ein. Nach einer Stunde bei -65° konnten 22.94 mMol H_2 , nach Auftauen auf RT weitere 4.48 mMol H_2 erhalten werden (Gesamtmenge H_2 = 27.42 mMol). Dann wurde der Äther abdestilliert und fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -80° bis -60° , Vorlage I: -135° , II: -183°). In I kondensierte der Äther (0° -Tension 198 Torr), das in ihm noch gelöste Diboran wurde mit verdünnter HCl zersetzt und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Es bildeten sich 9.33 mMol, das entspricht 1.56 mMol $(\text{BH}_3)_2$. In II befanden sich 5.80 mMol $(\text{BH}_3)_2$. Weitere flüchtige Produkte wurden nicht beobachtet.

LiBH_4 mMol eingesetzt	SOCl_2	$(\text{BH}_3)_2$ mMol gebildet	H_2 mMol gebildet	Umsetzungsverhältnis $\text{SOCl}_2 : \text{BH}_3 : \text{H}_2$		
26.10	13.05	7.36	27.42	1.00	1.13	2.10

Im uneinheitlichen Festprodukt, das unter H_2S -Entwicklung, jedoch nicht unter H_2 -Entwicklung, wasserlöslich war, befand sich wieder praktisch das gesamte Cl des SOCl_2 als LiCl ($\frac{1}{10}$ der Lösung verbrauchten 25.85 ml 0.1n AgNO_3 , das entspricht 25.85 mMol Cl^- = 96.3% d.Th.). Für den neben LiCl im Rückstand befindlichen Festkörper ergibt sich auf Grund der Stoffbilanz folgende Zusammensetzung:



Ergebnis: LiBH_4 reagiert mit SOCl_2 in Äther nach:



Versuch 15: Reaktion von LiBH_4 mit SO_2Cl_2

Durchführung: 1.5901 g = 11.78 mMol SO_2Cl_2 wurden auf 37.4 ml einer 0.63molaren, ätherischen LiBH_4 -Lösung (= 23.56 mMol LiBH_4) im HV aufkondensiert und das Gemisch zunächst auf -80° , dann bis -60° aufgetaut. Unter H_2 -Entwicklung schied sich ein weisser Niederschlag ab. Innerhalb einer Stunde hatten sich 12.14 mMol H_2 gebildet, nach Auftauen auf RT wurden weitere 23.95 mMol frei, der Niederschlag verfärbte sich nach gelb. Der Äther wurde abdestilliert, die 0° -Tension von 189 Torr zeigte, dass in ihm nur wenig Diboran gelöst war, das nicht abfraktioniert werden konnte. Es wurde deshalb durch Hydrolyse bestimmt; Verbrauch an 0.1n NaOH: 39.01 ml, das entspricht 1.95 mMol Diboran. Ausserdem trat H_2S in Spuren auf. Im festen Rückstand befand sich praktisch alles Chlorid (23.40 mMol Cl^- = 99.5% d.Th.), sowie ein nicht isolierbares schwefel-, sauerstoff- und borhaltiges Produkt.

LiBH_4	SO_2Cl_2	$(\text{BH}_3)_2$	H_2 (mMol gebildet)		Umsetzungsverhältnis		
mMol einges.		mMol geb.	bis -60°	bis RT	SO_2Cl_2	H_2	RT H_2
23.56	11.78	1.95	12.14	36.09	1.00	1.03	3.07

Ergebnis: LiBH_4 reagiert mit SO_2Cl_2 unter Bildung von H_2 , $(\text{BH}_3)_2$ und einem nicht identifizierbaren schwefel-, sauerstoff- und borhaltigem Produkt.

2. Reaktion von Borchlorid und Trimethylbor mit Schwefel

Versuch 16: Reaktion von BCl_3 mit S bei 135°

Durchführung: In einem Einschlussrohr, das mit einer doppelten Abschmelzkapillare versehen war, wurden 0.1835 g = 5.72 mMol S und 6.84 mMol BCl_3 unter HV abgeschmolzen und 2 Tage bei RT stehen gelassen. Der Schwefel hatte sich nicht verändert; nach Öffnung des Rohres an der HV-Apparatur wurden 6.80 mMol BCl_3 zurückerhalten. Nach erneutem Aufkondensieren auf den Schwefel und Abschmelzen unter HV wurde das Einschlussrohr innerhalb von 5 Stunden auf 135° erhitzt. Dabei war wieder keine Umsetzung eingetreten, da 6.76 mMol BCl_3 (= 99.0%) zurückbestimmt wurden.

Ergebnis: Borchlorid reagiert mit Schwefel bis 135° nicht.

Versuch 17: Reaktion von BCl_3 mit S bei 260°

Durchführung: 0.770 g = 24.00 mMol S wurden in einem Einschlussrohr mit 6.24 mMol BCl_3 innerhalb von 6 Stunden bis auf 260° erhitzt. Dabei war keine sichtbare Veränderung des Schwefels eingetreten; etwa $\frac{1}{6}$ des Schwefels war in

den oberen Teil des Einschlussrohres sublimiert, 6.03 mMol BCl_3 (= 96.7%) konnten zurückerhalten werden.

Ergebnis: Borchlorid reagiert mit Schwefel auch bei 260° nicht.

Versuch 18: Reaktion von BMe_3 mit S bei 180°

Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden 0.8328 g = 25.97 mMol Schwefel mit 4.67 mMol BMe_3 innerhalb von 4 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch hatte sich dabei nicht verändert; 4.58 mMol BMe_3 (= 98.4%) mit der Tension von 32.5 Torr bei -78.3° (Lit. 32 Torr bei -78.4° ⁹⁸) konnten zurückgefunden werden.

Ergebnis: Trimethylbor reagiert mit Schwefel bis 180° nicht.

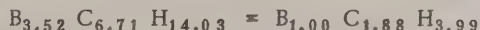
Versuch 19: Reaktion von BMe_3 mit S bei 280°

Durchführung: 0.7302 g = 22.77 mMol S wurden mit 4.81 mMol BMe_3 innerhalb von 8 Stunden bis auf 280° erhitzt. Das Reaktionsgemisch hatte sich braunschwarz verfärbt. Nach Öffnung des Einschlussrohres an der HV-Apparatur wurde das unkondensierbare Gas abgetöplert, gemessen und identifiziert; es waren 3.85 mMol Methan mit einer Tension von 12 Torr bei -196° (Lit. 10 Torr).

Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden in eine Falle der HV-Apparatur destilliert und durch fraktionierte Kondensation getrennt (Ausgangsbad; langsam von -183° auf RT aufgetaut, Vorlage I: -60° , II: -125° , III: -146° , IV: -183°).

In I und II hatten sich farblose Flüssigkeiten angesammelt, die nochmals fraktioniert wurden. Dabei konnte nur aus II (Ausgangsbad: -54° , Vorlage Ia: -86° , IIa: -120°), in Ia 0.1136 g einer einheitlichen Substanz isoliert werden. Auf Grund des gefundenen Schmelzpunktes (-86°), der Tension (2.5-3 Torr bei -45°) und der Tatsache, dass diese Substanz bei der Hydrolyse Mercaptan abspaltet, konnte sie als das von A.B. BURG und R.I. WAGNER ³) beschriebene MeSBMe_2 identifiziert werden (Lit.: Smp. -84° , Tension bei -45° 2.7 Torr). In III befanden sich 0.28 mMol nicht umgesetztes BMe_3 , in IV 3.05 mMol reines H_2S . Weitere definierte Produkte konnten nicht isoliert werden.

Von 4.81 mMol BMe_3 reagierten 1.29 mMol mit S zu MeSBMe_2 , so dass $4.81 - 1.29 = 3.52$ mMol BMe_3 mit Schwefel zu 3.85 mMol MeH und 3.05 mMol H_2S reagierten, d.h. dass der Rest die Zusammensetzung



also etwa $\text{B}(\text{CH}_2)_2$ besitzt, und der mit dem Schwefel weiterreagiert.

Ergebnis: Bei 280° reagierten innerhalb von 8 Stunden 4.53 mMol BMe_3 (= 94.2%) unter Bildung von 3.85 mMol Methan, 3.05 mMol H_2S , 1.29 mMol MeSBMe_2 und weiterer, nicht identifizierbarer Verbindungen, die auf Grund der Stoffbilanz polymerer Natur sein müssen.

3. Reaktion von Borchlorid mit Schwefel-Chlor-Verbindungen und mit Dimethylamino-sulfanen

Versuch 20: Reaktion von BCl_3 mit SCl_2

Durchführung: 0.4176 g = 4.05 mMol SCl_2 wurden 5 Stunden in einer Falle der HV-Apparatur mit 8.83 mMol BCl_3 bei -50° behandelt. Dabei liess sich das Auftreten eines Adduktes nicht beobachten, denn es erfolgte weder eine Abnahme des Drucks noch eine sichtbare Veränderung des flüssigen Reaktionsgemisches. Bei dem Versuch, die beiden Stoffe durch fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -50° , Vorlage I: -87° , II: -183°) zu trennen, zeigte es sich, dass dies sehr schwierig ist. Durch wiederholte Fraktionierung konnten in I 0.1083 g = 1.05 mMol SCl_2 (= 25.92% d.Th.) erhalten werden.

Cl-Analyse: Einwaage 108.3 mg, Verbrauch 0.1n AgNO_3 21.42 ml; % Cl gef. 70.13, ber. 68.86.

In II befand sich das Gemisch des restlichen SCl_2 mit BCl_3 .

Ergebnis: BCl_3 reagiert bei -50° mit SCl_2 nicht. Das Auftreten eines Adduktes $\text{SCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ konnte nicht beobachtet werden.

Versuch 21: Reaktion von BCl_3 mit SCl_4

Durchführung: In einer kleinen Falle der HV-Apparatur wurden 1.0290 g = 10.00 mMol SCl_2 mit 0.7090 g = 10.00 mMol Cl_2 bei -60° zur Umsetzung gebracht. Das SCl_4 bildete sich als gelblich-weisser Festkörper, der sich bereits bei -40° zu zersetzen begann. Auf das feste SCl_4 wurden 12.05 mMol BCl_3 aufkondensiert und das Rk.-Gemisch 1 Stunde bei -60° gehalten. Dabei trat keine sichtbare Reaktion ein, und es konnten 11.03 mMol BCl_3 (= 91.7%) bei -85° wieder abdestilliert werden.

Ergebnis: BCl_3 reagiert mit SCl_4 bei -60° nicht.

Versuch 22: Reaktion von BCl_3 mit MeSCl ; das Addukt $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$

Durchführung: 0.4557 g = 5.52 mMol MeSCl wurden auf 8.71 mMol BCl_3 in der HV-Apparatur aufkondensiert und das Gemisch innerhalb von 2 Stunden bei -80° bis -60° zur Umsetzung gebracht. Sofort nach dem Auftauen begann sich ein leicht gelbliches Festprodukt abzuscheiden. Die Aufarbeitung erfolgte durch fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: von -183° langsam auf RT aufgetaut,

Vorlage I: -60° , II: -130° , III: -183°). In III befanden sich 0.16 mMol HCl, in II 5.98 mMol überschüssiges BCl_3 und in I, als Hauptprodukt der Reaktion, ein gelbliches, im HV bei RT sublimierbares Festprodukt dem auf Grund des Umsetzungsverhältnisses

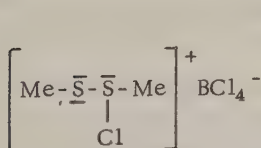
MeSCl mMol eingesetzt	BCl_3 mMol eingesetz	BCl_3 mMol verbr.	Umsetzungsverhältnis MeSCl : BCl_3	
5.52	8.71	2.73	2.00	0.99

und der Analyse die Zusammensetzung $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$ zukommt,

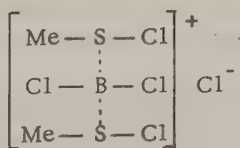
Analyse des sublimierbaren Festproduktes:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$ % gef.	% ber.
B	108.2	3.75 ml 0.1n NaOH	0.347	1.00	3.75	3.83
Cl	94.9	16.45 ml 0.1n AgNO_3	1.733	5.00	61.46	61.80

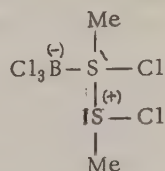
Die Verbindung $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$ ist eine an der Luft rauchende, unangenehm riechende Substanz, die sehr hydrolyseempfindlich ist. Bei der Zersetzung mit verdünnter Säure bildet sich Dimethyl-disulfan, das qualitativ nachgewiesen werden konnte (durch Isatintest nach Reduktion zu Mercaptan). Da auch MeSCl bei der Hydrolyse Dimethyl-disulfan liefert, kann man daraus nicht entscheiden, welche der folgenden Strukturen dem Addukt $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$ zukommt:



(I)



(II)



(III)

Ergebnis: BCl_3 reagiert mit MeSCl im Molverhältnis 1 : 2 unter Bildung der bei RT beständigen Verbindung $(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$; es ist eine schwach gelb gefärbte, feste im HV bei RT sublimierbare Substanz.

Versuch 23: Reaktion von BCl_3 mit Me_2S_2 ; das Addukt $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$

Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden 0.7251 g = 7.70 mMol Me_2S_2 und 12.96 mMol BCl_3 einkondensiert und nach Abschmelzen des Rohres unter HV langsam aufgetaut. Bei etwa -70° konnte das Auftreten einer Reaktion unter Abscheidung einer weissen Festsubstanz aus den bei dieser Temperatur flüssigen Ausgangsstoffen beobachtet werden. Nach einer Rk.-Dauer von 4 Stunden, bei der die Temperatur von -70° bis -45° anstieg, wurden nach Öffnung des Einschlussrohres unter HV die flüchtigen Produkte fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -80° bis RT, Vorlage I: -50° , II: -85° , III: -183°). In III befanden sich 5.56 mMol überschüssiges BCl_3 in II 0.18 mMol nicht umgesetztes Me_2S_2 . In I befand sich, als Hauptprodukt der Umsetzung, eine einheitliche, farblose Flüssigkeit; 0° -Tension 2.5-2.7 Torr, Smp. 10° . Wie das Umsetzungsverhältnis

$$\text{BCl}_3 : \text{Me}_2\text{S}_2 = 7.40 : 7.52 = 1.00 : 1.02$$

und die Analyse zeigte, handelte es sich um das Addukt $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$ % gef.	% ber.
B	130.9	6.12 ml 0.1n NaOH	0.468	1.00	5.06	5.12
Cl	130.9	18.71 ml 0.1n AgNO_3	1.430	3.06	50.68	50.32
S	101.3	226.1 mg BaSO_4 = 31.05 mg S	0.956	2.00	30.66	30.34

Ergebnis: BCl_3 reagiert mit Me_2S_2 unter Bildung des Adduktes $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$. Es ist eine farblose Flüssigkeit, 0° -Tension 2.5-2.7 Torr, Smp. 10° .

Versuch 24: Thermische Zersetzung von $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$

Durchführung: 0.9690 g = 4.59 mMol der Verbindung $\text{Me}_2\text{S}_2 \cdot \text{BCl}_3$ wurden in einem Einschlussrohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei trat eine Verfärbung der Substanz nach rotbraun und die Bildung einer festen, nicht flüchtigen Substanz ein, die bei der Fraktionierung im HV im Einschlussrohr verblieb und S, B, Cl, C und H enthielt. Die flüchtigen Produkte der Umsetzung wurden in einer Falle der HV-Apparatur gesammelt und durch fraktionierte Kondensation getrennt. Dabei konnten 0.5050 g = 2.38 mMol an unveränderter Ausgangsverbindung zurückerhalten werden; es hatten sich also nur 4.59 - 2.38 = 2.21 mMol (= 48.2%)

des eingesetzten Adduktes zersetzt, Nach dem Abdestillieren der Ausgangsverbindung verblieben in der Falle weisse Kristalle vom Smp. 71°. Die Analyse einer ungewogenen Probe ergab:

B :	Verbrauch 0.1n NaOH	16.03 ml.	Molverhältnis
Cl:	Verbrauch 0.1n AgNO ₃	31.80 ml.	B : Cl = 1.00 : 1.98.

Auf Grund des Schmelzpunktes, der Verhältnisanalyse und qualitativer Proben (Anwesenheit von S, B und Cl) kann es sich nur um die Verbindung (MeSBCl₂)₂ handeln (Smp. 72.7°¹⁶).

Ergebnis: Bei 100° wird das Addukt Me₂S₂ · BCl₃ wohl nach



gespalten, wobei das bei RT unbeständige Methyl-chlor-sulfan MeSCl nicht gefast werden konnte, da es sich bei der vorliegenden Reaktionstemperatur bereits leicht zersetzt.

Versuch 25: Darstellung und Eigenschaften von Dimethylamino-methyl-sulfan Me₂NSMe

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter versehen war, wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit 27.0 g = 0.60 Mol Dimethylamin in 150 ml auf -60° gekühlten Äther gegeben und dann unter kräftigem Rühren eine auf -10° gekühlte Lösung von 24.8 g = 0.30 Mol MeSCl in 70 ml Äther zugetropft. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch ½ Stunde weitergerührt und dann das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut. Die ätherische Lösung wurde vom ausgefallenen Dimethylamin-hydrochlorid und nach Abziehen des Äthers das Dimethylamino-methyl-sulfan Me₂NSMe unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 32°-34°/75 Torr; Ausbeute: 8 g = 30% bez. auf eingesetztes MeSCl.

Werden bei Umsetzungen im HV nur kleinere Mengen an Me₂NSMe benötigt (< 0.5 g), so kann man die Verbindung gleich in der HV-Apparatur herstellen. Dazu wurden in einer Falle Äther und Dimethylamin eindestilliert, die berechnete Menge MeSCl aufkondensiert und das Reaktionsgemisch auf -45° aufgetaut. Dabei tritt die Umsetzung unter Abscheidung von Dimethylamin-hydrochlorid und Entfärbung der gelb-roten Lösung ein. Unter Rühren mittels eines Magnetrührers wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Stunden bis auf -20° aufgetaut und dann der Äther und das überschüssige Dimethylamin bei -65° abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand lässt sich dann das Me₂NSMe bei -25° abfraktionieren und durch nochmalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -15°, Vorlage I: -25°, II: -74°, III: -183°) rein in II kondensieren. Als Nebenprodukt konnte Dimethyl-disulfan Me₂S₂ erhalten werden.

Analyse:

Element	Einwaage mg	Messwert	Me ₂ NSMe	
			% gef.	% ber.
N	124.5	13.43 ml 0.1n HCl	15.11	15.35

Bestimmung des Molekulargewichtes (nach Dumas):

Einwaage mg	Druck Torr	Volumen ml	Temperatur °C	Molekulargewicht	
				gef.	ber.
62.9	41.5	300	20.2	92.2	91.17
52.9	35.3	300	20.0	90.8	91.17

Eigenschaften: Das Me₂NSMe ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 32°-34°/75 Torr, die stechend riecht und in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Die 0°-Tension beträgt 20.9 Torr. Da die Verbindung Hg langsam angreift, konnte die Dampfdruckkurve nicht aufgenommen werden; Smp. -36°. Das Me₂NSMe wird bei RT von Wasser oder Alkali nur sehr langsam angegriffen, mit verdünnter Säure dagegen tritt rasche Hydrolyse ein. Hierbei reagiert es zu Dimethyl-disulfan, Dimethylamin-hydrochlorid und weiteren, schwefelhaltigen Produkten, die nicht identifiziert wurden. Der Angriff der Salzsäure erfolgt wohl an der S-N-Bindung nach:



Das gebildete MeSCl wird sofort unter Bildung von Me₂S₂ und weiterer schwefelhaltiger Produkte hydrolysiert (s. Fussnote S. 24). Dass sich das MeSCl primär bildet, zeigt die Umsetzung von Me₂NSMe mit Chlorwasserstoff (s. Versuch 69), bei der aus 10.0 mMol Me₂NSMe 8.6 mMol reines MeSCl entstanden.

Versuch 26: Darstellung und Eigenschaften von Diäthylamino-methyl-sulfan Ät₂NSMe

Durchführung: Die Darstellung von Ät₂NSMe aus MeSCl und Ät₂NH in Äther bei -50° erfolgte analog der für das Me₂NSMe angegebenen Vorschrift.

Ansatz: 25.6 g = 0.31 Mol MeSCl in 80 ml Äther
45.2 g = 0.62 Mol Ät₂NH in 150 ml Äther

Ausbeute: 26.0 g = 70% (bez. auf eingesetztes MeSCl).

Analyse:

Element	Einwaage mg	Messwert	Ät ₂ NSMe	
			% gef.	% ber.
N	155.2	12.71 ml 0.1n HCl	11.43	11.74

Bestimmung des Molekulargewichtes (nach Dumas):

Einwaage mg	Druck Torr	Volumen ml	Temperatur °C	Molekulargewicht	
				gef.	ber.
45.0	9.9	701.8	19.3	118.1	119.23

Bei der anschliessenden Reinigung des Ät₂NSMe durch fraktionierte Kondensation im HV (Ausgangsbad: 10°, Vorlage I: 0°, II: -40°, III: -120°) konnte nach zweimaliger Wiederholung in II tensionsreines Ät₂NSMe erhalten werden.

Eigenschaften: Das Ät₂NSMe ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Sdp. 63°-64°/80-83 Torr, Smp. -59.8°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Dampfdrucke wurden im Temperaturbereich von 0° bis 56° bestimmt:

t (°C)	0.00	4.90	6.40	9.40	12.60	15.20	21.40	26.80	40.10	48.50	55.60
p _{mm} gef.	3.78	4.81	5.31	6.42	7.73	9.09	12.20	15.88	31.39	46.55	62.36
p _{mm} ber.	3.58	4.83	5.29	6.31	7.60	8.81	12.67	16.47	31.91	47.12	64.46

Hieraus ergibt sich die Dampfdruckgleichung

$$\log p_{\text{mm}} = 7.9812 - \frac{2029.3}{T}$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich die molare Verdampfungswärme zu 9257 cal, die Troutonsche Konstante zu 23.2 cal/Grad und der Siedepunkt zu 124.7°.

Gegenüber Wasser oder Alkali, verdünnte Salzsäure und Chlorwasserstoff verhält sich das Ät₂NSMe wie die homologe Dimethylamino-Verbindung (über die Umsetzung mit Chlorwasserstoff siehe Versuch 70).

Versuch 27: Reaktion von BCl₃ mit Me₂NSMe

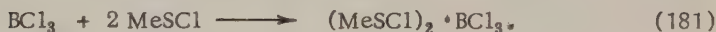
Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden 0.5355 g = 5.88 mMol Me₂NSMe mit 12.34 mMol BCl₃ zusammenkondensiert und nach Abschmelzen unter HV

langsam aufgetaut. Bei -35° setzte eine heftige Reaktion unter Abscheidung eines weissen Festproduktes ein. Nach 1 Stunde wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches in eine Falle der HV-Apparatur destilliert und dann fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -50° bis RT, Vorlage I: -75° , II: -183°). In II wurden 4,31 mMol BCl_3 zurückerhalten, in I befand sich ein Substanzgemisch (weisser Feststoff, gelblich gefärbte Flüssigkeit), das trotz wiederholter Versuche nicht getrennt werden konnte. Aus dem nichtflüchtigen Rückstand im Einschlussrohr konnte bei 150° - 170° eine kleine Menge weisser Kristalle isoliert werden, die auf Grund des Schmelzpunktes (140°), der qualitativen Analyse (B+, N+, Cl+, S-), sowie der Eigenschaft, dass sie von Wasser und HCl nicht angegriffen werden, als $(\text{Me}_2\text{NBCl}_2)_2$ identifiziert wurden. Literatur: Smp. $142^{\circ}_{104,105}$.

Umsetzungsverhältnis:

$$\text{Me}_2\text{NSMe} : \text{BCl}_3 = 5.88 : 8.03 = 1.00 : 1.50.$$

Ergebnis: Auf Grund des Umsetzungsverhältnisses, des Ergebnisses der Reaktion von BCl_3 mit MeSCl (s. Versuch 22), sowie der aufgefundenen Verbindung $(\text{Me}_2\text{NBCl}_2)_2$ lässt sich der Reaktionsverlauf folgendermassen angeben:



Die Gesamtreaktion lautet



wobei das Borazen Me_2NBCl_2 bei RT langsam in das im HV erst bei 150° bewegliche Dimere übergeht.

Versuch 28: Reaktion von BCl_3 mit $\text{Ät}_2\text{NSMe}$

Durchführung: Es wurden 1.0202 g = 8.56 mMol $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ mit 13.83 mMol BCl_3 in ein Einschlussrohr einkondensiert, abgeschmolzen und auf -50° aufgetaut. Da bei dieser Temperatur keine Umsetzung zu beobachten war, wurde das Gemisch weiter erwärmt, wobei bei etwa -35° eine heftige Reaktion unter Abscheidung eines Festproduktes eintrat. Das Einschlussrohr blieb über Nacht bei -15° stehen und die flüchtigen Bestandteile wurden nach Öffnen des Rohres am HV abdestilliert. Durch fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -120° bis RT, Vorlage I: 0° , II: -60° , III: -183°) sammelte sich in III 0.42 mMol BCl_3 und in II ein Gemisch

eines gelblichen Festproduktes und einer farblosen Flüssigkeit. Durch mehrfach wiederholte Fraktionierung konnten kleine Mengen der beiden Komponenten isoliert werden. Vorlage I blieb leer, im Einschlussrohr verblieben 26 mg nicht identifizierbarer Substanz.

Umsetzungsverhältnis:

$$\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NSMe} : \text{BCl}_3 = 8.56 : 12.96 = 1.00 : 1.52.$$

Analysenergebnisse:

a) Gelblicher, im HV bei RT sublimierbarer Festkörper (die qualitative Analyse zeigte, dass er B, Cl und S, jedoch kein N enthielt).

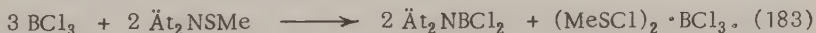
Element	Einwaage mg	Messwert	$(\text{MeSCl})_2 \cdot \text{BCl}_3$	
			% gef.	% ber.
Cl	98.0	16.90 ml 0.1n AgNO_3	61.15	61.80

b) Farblose Flüssigkeit, 0°-Tension 3 Torr, Smp. -23° (Substanz enthielt B, Cl und N, jedoch kein S).

Element	Einwaage mg	Messwert	$\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{N} \cdot \text{BCl}_2$	
			% gef.	% ber.
Cl	86.5	11.42 ml 0.1n AgNO_3	46.81	46.09

Der Schmelzpunkt des von E. WIBERG und P. BUCHHEIT ⁴⁴⁾ erstmalig beschriebenen N-Diäthyl-B-dichlor-borazens wurde mit -25.5° angegeben; diese Verbindung dimerisiert, im Gegensatz zur Dimethylverbindung, nicht mehr.

Ergebnis: Die Reaktion von BCl_3 mit $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NSMe}$ verläuft, analog der Dimethylamino-Verbindung, nach:



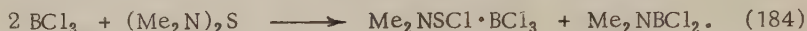
Versuch 29: Reaktion von BCl_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden 1.0039 g = 8.31 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ mit 17.72 mMol BCl_3 zusammenkondensiert und auf -70° aufgetaut. Dabei trat eine Umsetzung unter Abscheidung eines weissen Festproduktes und Gelbverfärbung der flüssigen Produkte ein. Bei der fraktionierten Kondensation (Ausgangsbad: -183° bis RT, Vorlage I: 0°, II: -65°, III: -183°) sammelten

sich in III 1.05 mmol BCl_3 , in II ein nicht trennbares Gemisch einer gelben Flüssigkeit und weisser Kristalle an, I blieb leer.
Umsetzungsverhältnis:

$$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} : \text{BCl}_3 = 8.31 : 16.67 = 1.00 : 2.00.$$

Ergebnis: Bei der Reaktion von BCl_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, die im Molverhältnis 2 : 1 abläuft, weisen die auftretenden Produkte darauf hin, dass kein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2 \text{BCl}_3$ vorliegt. Die Reaktionsprodukte konnten nicht rein abgetrennt und identifiziert werden; wir nehmen jedoch auf Grund der Reaktion von BCl_3 mit R_2NSMe (s. Versuche 27 und 28) folgenden Reaktionsablauf an:



4. Reaktion von Dipropyl- und Dibutylborchlorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Versuch 30: Reaktion von Pr_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Durchführung: Zu 5.17 g = 43.0 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, die sich in einem 50 ml Zweihalskolben befanden, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Magnetrührer versehen war, wurden unter N_2 -Atmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit 5.69 g = 43.0 mmol Pr_2BCl unter Rühren bei RT langsam zugetropft. Es setzte sofort eine Reaktion unter Erwärmung und Verfärbung des Reaktionsgemisches nach gelb-rot ein. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurden nochmals 43.0 mmol Pr_2BCl zugegeben, die jedoch keine weitere Reaktion verursachten. Das Reaktionsgemisch wurde dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80° erhitzt, dabei war kein Rückfluss von evtl. gebildeten SCl_2 zu beobachten. Es folgte eine Fraktionierung über eine Kolonne im Wasserstrahlvakuum. Fraktion I: Sdp. $28^\circ\text{--}30^\circ/12$ Torr, II: Sdp. $32^\circ\text{--}40^\circ/12$ Torr, III: Sdp. $62^\circ\text{--}63^\circ/15$ Torr.

Fraktion I bestand hauptsächlich aus Me_2NSCl (Lit. Sdp. $33^\circ/14$ Torr⁸³), Fraktion II aus überschüssigem Pr_2BCl (Lit. Sdp. 127° ⁹⁴), eine quantitative Trennung von Me_2NSCl war nicht möglich. In III befanden sich 4.99 g = 35.4 mmol Pr_2BNMe_2 (= 82.2% d.Th.). Die Stickstoffanalyse dieser Fraktion ergab:

Einwaage: 182.0 mg, Verbrauch 0.1n HCl 12.71 ml;

% N gefunden: 9.78, berechnet: 9.93.

Ergebnis: Dipropylborchlorid reagiert mit Bis(dimethylamino)-sulfan nach



im Molverhältnis 1 : 1, es wird also nur eine der beiden S-N-Bindungen gespalten. Um die beiden Reaktionsprodukte rein zu erhalten, wurde im folgenden Versuch die Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 mit Dibutylborchlorid wiederholt.

Versuch 31: Reaktion von Bu_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$; Darstellung der Verbindung Me_2NSCl

Durchführung: Wie bei Versuch 30.

Ansatz: 5.67 g = 47.2 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$
7.58 g = 47.2 mMol Bu_2BCl (Sdp. $56^\circ\text{--}58^\circ/10$ Torr
Lit. Sdp. $47^\circ\text{--}48^\circ/7$ Torr ⁹⁵)).

Reaktionsprodukte:

Fraktion I: Sdp. $28^\circ\text{--}30^\circ/12$ Torr; 5.02 g = 44.9 mMol Me_2NSCl = 95.3%

Fraktion II: Sdp. $78^\circ\text{--}80^\circ/12$ Torr; 7.47 g = 44.2 mMol Bu_2BNMe_2 = 93.6%.

Ergebnis: Das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ wird von Bu_2BCl , wie von Pr_2BCl , nur an einer der beiden S-N-Bindungen gespalten. Dadurch, dass kein überschüssiges Bu_2BCl vorlag, konnten die beiden Reaktionsprodukte Me_2NSCl und Bu_2BNMe_2 rein und in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Versuch 32: Reaktion von Pr_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$; Darstellung der Verbindung Me_2NSOCl

Durchführung: Wie bei Versuch 30

Ansatz: 3.41 g = 25.0 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$
6.62 g = 50.0 mMol Pr_2BCl

Nach Abklingen der bei RT durchgeführten Reaktion wurde noch 1 Stunde auf 90° erhitzt.

Reaktionsprodukte:

Fraktion I: Sdp. $32^\circ\text{--}33^\circ/10$ Torr; 2.94 g = 22.2 mMol Pr_2BCl = 43.4%

Fraktion II: Sdp. $54^\circ\text{--}56^\circ/10$ Torr; 2.88 g = 20.4 mMol Pr_2BNMe_2 = 81.6%

Fraktion III: Sdp. $39^\circ\text{--}41^\circ/\text{Ölp.}$; 2.58 g = 20.2 mMol Me_2NSOCl = 80.8%.

Ergebnis: Auch das Tetramethyl-thionylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ wird von Pr_2BCl nur an einer der beiden S-N-Bindungen nach



unter Bildung von Dimethylamino-thionylchlorid Me_2NSOCl gespalten. Eine der Spaltung vorangehende Adduktbildung konnte nicht beobachtet werden. Die Reaktion nach Gl. (186) ist zugleich eine neue Methode zur Darstellung der Verbindung Me_2NSOCl , die sicher zur Darstellung homologer Verbindungen anwendbar ist.

Versuch 33: Reaktion von Pr_2BCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$.

Durchführung: Wie bei Versuch 30

Ansatz: 3.13 g = 20.6 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

5.50 g = 41.5 mmol Pr_2BCl .

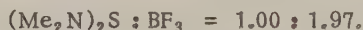
Das Reaktionsgemisch wurde bis auf 100° erhitzt, ohne dass eine Umsetzung zu beobachten war. Bei der Fraktionierung wurden 5.05 g = 38.1 mmol Pr_2BCl (= 92%) zurückerhalten.

Ergebnis: Dipropylborchlorid reagiert mit Tetramethyl-sulfonylamid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ bei 100° nicht.

5. Reaktion von Borfluorid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Versuch 34: Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ohne Lösungsmittel

Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden 0.3184 g = 2.65 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in möglichst dünner Schicht auf die Innenwand des Rohres aufkondensiert und mit 7.02 mmol tensionsreinem BF_3 (Tension gef. 14 Torr bei -140° , ber. 13.7 Torr bei -140° ¹⁰⁶)) innerhalb von 2 Stunden bei RT zur Umsetzung gebracht. Nach Öffnung des Einschlussrohres an der HV-Apparatur konnten 1.80 mmol BF_3 abfraktioniert werden. Also hatten sich 2.65 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ mit $7.02 - 1.80 = 5.22$ mmol BF_3 umgesetzt. Das Umsetzungsverhältnis betrug:



Das BF_3 wurde wieder in das Einschlussrohr zurückkondensiert und das Reaktionsgemisch innerhalb von 1 Stunde bis auf 100° erhitzt; von den 1.80 mmol BF_3 wurden 1.76 mmol zurückgemessen, es hatte also praktisch keine weitere BF_3 -Aufnahme stattgefunden. Das nichtflüchtige Reaktionsprodukt war uneinheitlich; es bestand aus einem braunen, zähen Öl und weissen, rautenförmigen Kristallen, die sich im HV bei erhöhter Temperatur von dem nichtflüchtigen braunen Rückstand absublimentieren liessen.

Aus diesem Befund ist schon zu ersehen, dass hier kein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 2\text{BF}_3$ vorliegt, sondern Zersetzungsprodukte. Die weissen Kristalle wurden unter Stickstoff dem zerschnittenen Einschlussrohr entnommen und näher untersucht. Es handelte sich, wie die Analyse zeigte, um die Verbindung $\text{Me}_2\text{NBF}_2^+$).

Qualitative Analyse: N+, B+, F+, S-.

^{+) Nach J.F. BROWN¹⁰⁷⁾ ist diese Verbindung dimer; wie A.B. BURG und J. BANUS¹⁰⁸⁾ zeigten, liegt sie in der Gasphase monomer vor.}

Quantitative Analyse:

Element	Einwaage mg	Messwert	Me ₂ NBF ₂	
			% gef.	% ber.
N	67.8	7.21 ml 0.1n HCl	14.90	15.08

Smp. (unter BF₃): gef. 166°, Lit. 167-169°¹⁰⁷⁾.

Ergebnis: BF₃ reagiert bei 100° mit (Me₂N)₂S im Molverhältnis 2 : 1, jedoch liess sich das von A.B. BURG und H.W. WOODROW¹²⁾ beschriebene Addukt (Me₂N)₂S · 2 BF₃ nicht bestätigen. Auf Grund der aus dem Reaktionsgemisch abtrennbaren Verbindung Me₂NBF₂ ersieht man, dass bereits eine Spaltung der S-N-Bindung eingetreten sein muss.

Versuche 35-36: Reaktion von BF₃ mit (Me₂N)₂S in Petroläther; das Addukt (Me₂N)₂S · BF₃

Durchführung: In einem 100 ml Zweihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr, P₂O₅-CaCl₂-Trockenrohr und Magnetrührer versehen war, wurde in die auf 0° gekühlte Lösung von (Me₂N)₂S in Petroläther gut getrocknetes BF₃ (das Gas wurde einer Bombe entnommen und zur Trocknung durch eine Aufschlämmung von Bortrioxyd in konz. H₂SO₄ geleitet) unter Rühren eingeleitet. Dabei fiel eine gelbliche Festsubstanz aus. Die Umsetzung war in 1/2 Stunde beendet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, die Festsubstanz im HV 2 Stunden bei RT getrocknet und die Gewichtszunahme bestimmt. Bei beiden Versuchen entsprach letztere der Bildung des Adduktes (Me₂N)₂S · BF₃. Wie sich zeigte, ist es notwendig, bei den Umsetzungen von BF₃ mit S-N-Verbindungen unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss zu arbeiten, da man sonst nur unreine, schmierige Produkte erhält, da die BF₃-Verbindungen stark hygroskopisch sind.

Versuch	(Me ₂ N) ₂ S mMol einges.	Gewichtszunahme mMol BF ₃	Umsetzungsverh. (Me ₂ N) ₂ S : BF ₃
35	6.076 g = 50.5 mMol	3.382 g = 49.9 mMol	1.00 : 0.99
36	3.002 g = 25.0 mMol	1.722 g = 25.4 mMol	1.00 : 1.02

Das Addukt ist eine gelbliche, an der Luft sofort zerfliessende Substanz, die bei 65° schmilzt und sich bei 85°-90° in sehr heftiger Reaktion zersetzt. Dabei entstanden keine im HV leicht flüchtigen Bestandteile, sondern Stoffgemische uneinheitlicher Zusammensetzung und von gelb-brauner, flüssiger, zähflüssiger und fester Beschaffenheit. Da die einzelnen Substanzen nicht voneinander getrennt

werden konnten, obwohl ein Teil der Produkte oberhalb von 130° im HV (unter Zersetzung) flüchtig war, gelang es nicht, den Zersetzungsverlauf aufzuklären.

Ergebnis: BF₃ reagiert mit (Me₂N)₂S in Petroläther bei 0° nach



unter Bildung eines Mono-BF₃-Adduktes, einem bei 65° schmelzenden gelblichen, hygroskopischen Festprodukt, das sich bei 85°-90° in uneinheitlicher Weise unter Bildung von schwer- und nichtflüchtigen Produkten zersetzt. Von dem BF₃-Addukt wurde ein IR-Spektrum aufgenommen.

Versuch 37: Reaktion von BF₃ mit (Me₂N)₂S · BF₃ bei 100°

Durchführung: 6.87 g = 36.6 mMol (Me₂N)₂S · BF₃ wurden unter BF₃-Atmosphäre in einem Mikrokolben langsam erwärmt. Bei 85°-90° setzte auch hier eine heftige Zersetzungsreaktion ein. Nachdem diese abgeklungen war, wurde das uneinheitlich aussehende Reaktionsgemisch unter BF₃ noch ½ Stunde auf 100° erhitzt. Auf Grund der Gewichtszunahme von 1.26 g = 18.6 mMol BF₃ ersieht man, dass je Mol BF₃-Addukt etwa ½ Mol BF₃ aufgenommen wurde. Aber es lag auch bei diesem Versuch ein Gemisch von uneinheitlichen Produkten vor. Die Zersetzungsprodukte konnten nicht isoliert werden. Ihre Beschaffenheit gleicht den im vorhergehenden Versuch bei der thermischen Zersetzung erhaltenen Produkten.

Ergebnis: Das Addukt (Me₂N)₂S · BF₃ zersetzt sich auch unter BF₃-Atmosphäre bei Normaldruck und bei 85°-90° unter Aufnahme von ½ Mol BF₃ je Mol Addukt zu uneinheitlichen Produkten, die nicht identifiziert werden konnten. Das von A.B. BURG und H.W. WOODROW ¹²⁾ beschriebene Additionsprodukt (Me₂N)₂S · 2 BF₃, das bis 160° stabil sein soll, hatte sich nicht gebildet.

Versuche 38-39: Reaktion von BF₃ mit (Me₂N)₂SO in Pentan

Durchführung: Wie bei Versuch 35

Versuch	(Me ₂ N) ₂ SO mMol einges.	Gewichtszunahme mMol BF ₃	Umsetzungsverh. (Me ₂ N) ₂ SO : BF ₃
38	3.362 g = 24.7 mMol	2.653 g = 39.0 mMol	1.00 : 1.58
39	2.402 g = 17.6 mMol	1.803 g = 26.8 mMol	1.00 : 1.51

Das entstandene Produkt war eine gelbliche, bei 43° schmelzende, sehr hygroskopische Substanz, die bei RT im HV kein BF₃ abgab. Wie ein Vorversuch zeigte, zersetzt sich das Addukt "(Me₂N)₂SO · 1.5 BF₃" bei erhöhter Temperatur (80°) unter Bildung von dunkelbraunen, öligen und schmierigen Produkten, aus denen

keine definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Ergebnis: BF_3 reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ in Pentan unter Bildung einer Substanz der Bruttozusammensetzung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot 1.5\text{BF}_3$, die jedoch im Gegensatz zu der von A.B. BURG und H.W. WOODROW¹²⁾ gefundenen Verbindung, die bei 105° noch fest sein soll, bereits bei 43° schmilzt und im HV bei RT kein BF_3 abgibt. Auf Grund des IR-Spektrums kann man an Hand der anwesenden Banden auf koordinative B-O- und B-N-Bindungen schliessen (eine evtl. vorhandene B-S-Bande wird durch die Banden der Ausgangsverbindung verdeckt), jedoch lassen die verwaschenen Banden darauf schliessen, dass es sich eher um Zersetzungsprodukte als um eine einheitliche Verbindung handelt. Eine eindeutige Entscheidung ist noch nicht möglich.

Versuche 40-41: Reaktion von BF_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ in Pentan.

Durchführung: Wie bei Versuch 35

Versuch	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ mmol einges.	Gewichtszunahme mmol BF_3	Umsetzungsverh. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 : \text{BF}_3$
40	3.628 g = 23.8 mmol	1.552 g = 22.9 mmol	1.00 : 0.96
41	3.203 g = 21.0 mmol	1.451 g = 21.4 mmol	1.00 : 1.01

Das Addukt ist eine weisse, sehr hygroskopische Festsubstanz, die bei 100°-105° unter Zersetzung schmilzt. Die thermische Zersetzung wurde nicht näher untersucht. Das IR-Spektrum des Adduktes zeigt eine ausgeprägte Frequenz für die koordinative B-O-Bindung während sich keine Banden für eine B-N- oder B-S-Bindung finden.

Ergebnis: BF_3 reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ nach



unter Bildung eines Mono- BF_3 -Adduktes. Es ist eine weisse, hygroskopische, bei 100°-105° schmelzende Substanz. Das IR-Spektrum spricht für eine Anlagerung des BF_3 an ein Sauerstoffatom.

6. Reaktion von Trimethyl- und Triphenylbor mit Bis(dimethylamino)-sulfan

Versuch 42: Reaktion von BMe_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden auf 0.8980 g = 7.47 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ 11.93 mmol BMe_3 aufkondensiert und das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut. Das bei 20° schmelzende $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ löste sich im BMe_3 . Nach 2 Stun-

den war keine sichtbare Veränderung des Reaktionsgemisches eingetreten; es konnten bei -110° 11.13 mMol BMe_3 (= 94.8%) zurückerhalten werden.

Ergebnis: BMe_3 reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ innerhalb von 2 Stunden bei RT nicht.

Versuch 43: Reaktion von BMe_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$

Durchführung: Wie bei Versuch 42

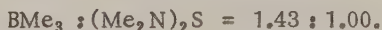
Ansatz: 0.3643 g = 2.96 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$
7.15 mMol BMe_3 .

Das Einschlussrohr blieb über 1 Jahr bei RT stehen. Schon äusserlich war an der braunen Verfärbung erkennbar, dass eine Reaktion eingetreten war. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden im HV fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -183° bis RT, Vorlage I: -42° , II: -110° , III: -150° , IV: -183°). In III befanden sich 2.81 mMol überschüssiges BMe_3 (Tension bei -97.5° 7.5 Torr), in I und II hatten sich Substanzgemische kondensiert. Es konnte nur aus II nach wiederholtem Fraktionieren eine kleine Menge (0.0757 g) einer tensionsreinen Verbindung (Tension 23 Torr bei -14°) isoliert werden.

Bestimmung des Molekulargewichtes (nach Dumas):

Einwaage mg	Druck Torr	Volumen ml	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Molekulargewicht	
				gef.	ber.
40.0	29.2	300.5	21.1	83.7	85.03

Es handelte sich um das Tetramethylborazen Me_2NBMe_2 (Tension Lit.: 23.7 Torr bei -14°). Das Umsetzungsverhältnis bei dieser Reaktion betrug:



Ergebnis: Bei genügend langer Reaktionszeit setzt sich BMe_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei RT um. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nur die Verbindung Me_2NBMe_2 isoliert werden.

Versuch 44: Reaktion von BPh_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$.

Durchführung: Auf 1.0301 g = 4.25 mMol BPh_3 wurden in einer Falle der HV-Apparatur 0.3470 g = 2.88 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und 25 ml Äther aufkondensiert und unter Magnetrühren auf RT aufgetaut. Dabei lösten sich die beiden Stoffe in Äther. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch eingefroren und fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -100° bis RT, Vorlage I: -40° , II: -120° , III: -183°). In II und III befand sich der Äther, in I wurden 0.3458 g = 2.87 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ (= 99.9%) zurückerhalten; das im HV bei RT nicht flüchtige BPh_3 verblieb in der Reaktionsfalle.

Ergebnis: BPh_3 reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Äther bei RT nicht.

Versuch 45: Reaktion von Br_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei RT

Durchführung: In einem 100 ml Zweihalskolben wurden 5.41 g = 45.0 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in 30 ml Benzol gelöst und unter Rühren 7.19 g = 50.0 mMol Br_2 zuge tropft. Es setzte eine sehr heftige Reaktion unter Bildung von braunen, schmierigen Produkten ein. Die gesuchte Dibromverbindung konnte, nach Abziehen des Lösungsmittels, durch Lösungsversuche nicht isoliert werden. Aus dem Rückstand liessen sich im Vakuum 0.9310 g einer rot-braunen, leicht hydrolysierbaren Flüssigkeit abdestillieren; Sdp. $58^\circ\text{--}60^\circ/10$ Torr. Wie die Analyse und die Bestimmung des Molekulargewichts ergab, handelte es sich um das bisher nicht näher beschriebene Dimethylamino-brom-sulfan Me_2NSBr .

Analyse: Einwaage 102.5 mg, Verbrauch 0.1n AgNO_3 6.62 ml;

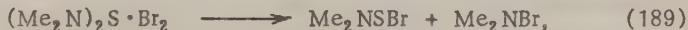
% Br: gef. 51.62, ber. 51.21.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

Einwaage: Substanz 243.0 mg, Benzol 17.905 g; $\Delta t = 0.439^\circ$.

Molekulargewicht: gef. 158.7, ber. 156.06.

Ergebnis: Brom reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Benzol bei RT in sehr heftiger Weise unter Bildung kleiner Mengen Dimethylamino-brom-sulfan, Me_2NSBr (Ausbeute: 13.3% d.Th.), und uneinheitlichen, braunen, schmierigen Produkten. Die Reaktion verläuft sicher über die gesuchte Dibromverbindung nach



wobei das instabile Me_2NBr zu Folgereaktionen Anlass gibt.

Versuch 46: Reaktion von Br_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei -5°

Durchführung: In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 7.99 g = 66.4 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in 100 ml Äther gelöst und bei -5° unter Rühren 10.60 g = 66.4 mMol Br_2 (in 80 ml Äther gelöst) langsam zuge tropft; dabei schieden sich orange-rote Kristalle aus. Das rot-braune Reaktionsgemisch wurde dann noch 4 Stunden bei RT geführt, der Äther abdekantiert und der feste Rückstand mit Methanol digeriert. Die methanolische Lösung wurde filtriert und eingeeengt, wobei schöne, orange-rote Kristalle ausfielen, die im HV getrocknet wurden. Die Substanz ist in Äther und Petroläther unlöslich und schmilzt bei $75^\circ\text{--}80^\circ$ unter Zersetzung. Wie die Analyse zeigte, handelte es sich um die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ (Ausbeute: 16.41 g = 59.6 mMol = 88.2% d.Th.).

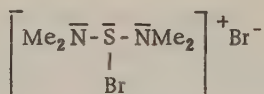
Analysenergebnisse:

Element	Einwaage mg	Messwert	(Me ₂ N) ₂ S · Br ₂ % gef. % ber.	
Br	75.2	5.40 ml 0.1n AgNO ₃	57.38	57.07
C			17.00	17.15
H	(Verbrennungsanalyse)		4.80	4.32
N			10.40	10.00

Auf Grund der Leitfähigkeitsmessung in Nitrobenzol

10 ml Nitrobenzol	Leitfähigkeit: $1.35 \cdot 10^{-6}$ $\frac{1}{\Omega}$
10 ml Nitrobenzol + 103.6 mg Subst.,	Leitfähigkeit: $6.28 \cdot 10^{-4}$ $\frac{1}{\Omega}$

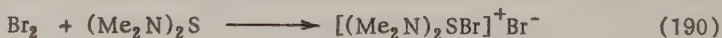
ersieht man, dass es sich bei der Verbindung (Me₂N)₂S · Br₂ nicht um ein einfaches Addukt, sondern um eine salzartige Verbindung handelt, der man die Struktur



zusprechen kann, da die gemessene Leitfähigkeit im Rahmen der bei Ammonium- und Phosphoniumverbindungen gemessenen Werte liegt.

Wie ein Vorversuch zeigte, bildete sich bei der thermischen Zersetzung von [(Me₂N)₂SBr]⁺Br⁻, die bei etwa 85° in heftiger Reaktion einsetzt, eine kleine Menge Dimethylamino-brom-sulfan Me₂NSBr (Sdp. 62°-63° 12 Torr).

Ergebnis: Brom reagiert mit (Me₂N)₂S bei -5° in Äther nach



unter Bildung von Bis(dimethylamino)-bromo-sulfonium-bromid. Diese Verbindung ist der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse. Es ist eine orange-rote kristalline Substanz, die bei RT beständig ist und bei 75°-80° unter Zersetzung schmilzt. Bei der thermischen Zersetzung, die nach Gl. (189) verläuft, lässt sich eine kleine Menge Dimethylamino-brom-sulfan isolieren.

Versuch 47: Reaktion von Cl_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei -20°

Durchführung: Zu 6.60 g = 54.8 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in 40 ml CCl_4 wurden 3.88 g = 54.8 mMol Cl_2 (als CCl_4 -Lösung) bei -20° unter Rühren zugetropft und dann 1 Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach Abziehen des CCl_4 bei -20° im HV blieb eine einheitliche, gelb-grüne Festsubstanz zurück, die sich oberhalb -10° unter Verflüssigung zersetzte und die mit Wasser oder verdünnter Natronlauge äusserst heftig reagierte. Auf Grund der Analyse handelte es sich um die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$.

Analysenergebnisse +)

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2$ % gef.	% ber.
Cl	126.4	13.15 ml 0.1n AgNO_3	1.040	1.01	36.89	37.10
N	274.4	28.11 ml 0.1n HCl	1.024	1.00	14.45	14.66

Ergebnis: Chlor reagiert bei -20° mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ nach



unter Bildung einer bis -10° stabilen Dichlorverbindung.

Versuch 48: Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ mit NaBPh_4

Durchführung: In 50 ml Methanol wurden 1.15 g = 4.10 mMol $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ gelöst und eine methanolische Lösung von 3.00 g = 9.20 mMol NaBPh_4 zugegeben. Dabei trat sofort eine Entfärbung der orange-roten Lösung ein, und ein weisses Festprodukt fiel aus. Dieses wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im HV getrocknet. Die Substanz, Smp. 253° (unter Zersetzung), ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich. Auf Grund der Analyse handelte es sich um die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$.

+) Die Substanz wurde auf -60° eingefroren und mit verdünnter NaOH langsam aufgetaut und zersetzt.

Analysenergebnisse:

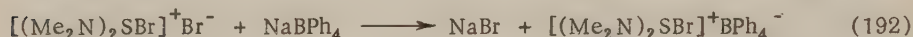
Qualitative Analyse: S+, N+, N+, Br-.

Quantitative Analyse:

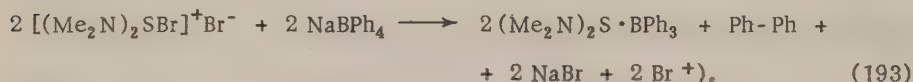
	C	H	B	N
% gefunden	73.70	7.88	2.89	8.05
% ber. für $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$	73.00	7.52	2.98	7.75

Die methanolische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung konnten 0.586 g = 3.80 mMol Diphenyl isoliert werden.

Ergebnis: Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse, sowie aus Analogiegründen (Vergleich mit der von H. BÖHME und E. BOLL⁴⁷) angegebenen Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{SBr})]^+\text{Br}^-$ mit NaBPh_4) nehmen wir an, dass zunächst eine Reaktion nach



erfolgt, der sich die Zersetzung des gebildeten Tetraphenylborates unter Bildung der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$ anschliesst. Die Gesamtreaktion verläuft also nach:

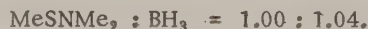


7. Reaktion von Diboran mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Versuch 49: Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit Me_2NSMe bei -40° .

Durchführung: In einem Einschlussrohr, das mit einer doppelten Abbrechkapillare versehen war, wurden 1.2658 g = 13.88 mMol Me_2NSMe mit 8.75 mMol Diboran zusammenkondensiert und unter HV abgeschmolzen. Nach einer Reaktionsdauer von 5 Stunden bei -40° konnten nach Öffnung des Einschlussrohres an der HV-Apparatur 0.58 mMol H_2 abgetöplert werden. An leichtflüchtigen Produkten waren nur 1.50 mMol überschüssiges Diboran vorhanden.

Umsetzungsverhältnis:



Es hatte sich also das Addukt $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ gebildet, eine farblose Flüssigkeit, die sich bei RT nur sehr schwer im HV bewegen lässt.

⁺) Vgl. S. 37.

Das Einschlussrohr mit dem Addukt wurde wieder unter HV abgeschmolzen und zwei Tage lang auf 120° erhitzt. Bei der Aufarbeitung des farblosen, flüssigen Rk.-Gemisches konnten 8.32 mMol Rk.-Wasserstoff abgetöplert werden. Im Gegensatz zu der bei RT kaum im HV beweglichen Verbindung $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$, konnte jetzt fast die gesamte Flüssigkeit (bis auf einen kleinen öligen Rest) in eine Falle der Apparatur eindestilliert werden. Aus dem Reaktionsgemisch konnten nur zwei Substanzen rein herausfraktioniert und identifiziert werden [†]):

1) Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$.

Ausbeute; 70.0 mg = 0.70 mMol; 0°-Tension 8 Torr (Lit. 0°-Tension 8 ¹⁰⁹) bzw. 11 Torr ¹¹⁰)).

Bestimmung des Molekulargewichtes (nach Dumas):

p = 21.5 Torr, v = 300 ml, t = 19.6°, g = 35.8 mg;

Molekulargewicht: gef. 101.7, ber. 100.00.

2) N-Dimethyl-B-methylmercapto-borazan $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$.

Ausbeute; 260.0 mg = 2.47 mMol; farblose Flüssigkeit, 0°-Tension 6 Torr.

Bestimmung des Molekulargewichtes (nach Dumas):

p = 16.5 Torr, v = 701.9 ml, t = 22.5°, g = 66.1 mg;

Molekulargewicht: gef. 105.3, ber. 105.01.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ % gef.	% ber.
N	99.6	0.90 ml 1n H_2SO_4	0.9036	1.00	12.67	13.34
B	99.6	9.05 ml 0.1n NaOH	0.9086	1.01	9.83	10.30
H ⁺	99.6	1.71 mMol H_2	1.7170	1.90	1.73	1.92

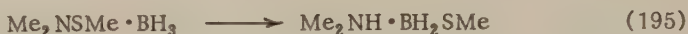
(Die Substanz wurde in einem Einschlussrohr mit 1n H_2SO_4 8 Stunden auf 120° erhitzt und auf diese Weise zersetzt).

Ergebnis: Diboran reagiert mit Dimethylamino-methyl-sulfan nach



[†]) Die beiden Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ und $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ wurden nur in geringer Ausbeute erhalten, da die Tensionen der beiden Stoffe sehr nahe beieinander liegen (0°-Tension 8 bzw. 6 Torr) und deshalb bei der Fraktionierung grosse Verluste durch Zwischenfraktionen eintraten.

unter Bildung eines Mono-BH₃-Adduktes. Dieses lagert sich beim Erwärmen (s. Versuche 51 und 52) um:



und spaltet beim Erhitzen auf 120° Wasserstoff ab.

Versuch 50: Reaktion von (BH₃)₂ mit Me₂NSMe bei 110°

Durchführung: 1.0190 g = 11.20 mMol Me₂NSMe wurden mit überschüssigem (BH₃)₂ (6.80 mMol) bei 110° 10 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Abtöplern des Reaktionswasserstoffs (6.44 mMol) wurde das Reaktionsgemisch im HV fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -45°, Vorlage I: -70°, II: -142°, III: -183°). In II sammelten sich 0.0972 g = 1.37 mMol Dimethylamino-diboran Me₂NB₂H₅ an. Dieses hatte eine 0°-Tension von 103 Torr, einen Smp. von -56° (Lit.: 0°-Tension 103 Torr, Smp. -54°¹¹¹).

Bestimmung des Molekulargewichts (nach Dumas):

Einwaage mg	Druck Torr	Volumen ml	Temperatur °C	Molekulargewicht gef. ber.	
49.6	42.4	300	20.8	71.4	70.76

Aus Fraktion I liessen sich durch wiederholtes Abdestillieren aus einem 0°-Bad 0.4110 g = 3.98 mMol Me₂NBHSMe isolieren. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit einer 0°-Tension von 13 Torr; bei der Hydrolyse spaltet sie Mercaptan ab.

Analysenergebnisse:

Qualitative Analyse: B+, S+, N+, H⁺+

Quantitative Analyse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	Me ₂ NBHSMe % gef. % ber.	
N	81.5	7.77 ml 0.1n HCl	0.9534	1.00	13.35	13.60
H ⁺	81.5	0.84 mMol H ₂	1.0310	1.08	1.04	0.98

Bestimmung des Molekulargewichts (nach Dumas):

Einwaage mg	Druck Torr	Volumen ml	Temperatur °C	Molekulargewicht gef. ber.	
37.5	22.1	300	20.1	103.4	102.95

Aus den Destillationsrückständen konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden.

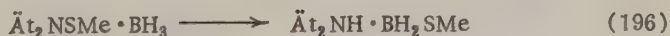
Ergebnis: Wie bei Versuch 49. Das gesuchte Me_2NBHSMe konnte hier isoliert werden. Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit (0° -Tension 13 Torr), die bei der Hydrolyse Mercaptan bildet.

Versuche 51-52: Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $\text{Ät}_2\text{NSMe}$

Durchführung: Tensionsreines $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ wurde mit überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$ im Einschlussrohr zusammenkondensiert und nach Abschmelzen unter HV langsam aufgetaut. Bei -60° setzte eine Reaktion unter Bildung eines weissen Festproduktes ein. Nach einer Reaktionsdauer von 5 Stunden bei -20° wurde das Einschlussrohr an der HV-Apparatur wieder geöffnet. Es hatte sich kein Wasserstoff gebildet. Die bis 0° flüchtigen Produkte wurden abdestilliert und fraktioniert; es war nur überschüssiges Diboran und, bei Versuch 51, eine kleine Menge nicht umgesetztes Ausgangsmaterial.

Versuch	$\text{Ät}_2\text{NSMe}$ mMol einges.	$(\text{BH}_3)_2$	$\text{Ät}_2\text{NSMe}$ mMol zurückgef.	$(\text{BH}_3)_2$	Umsetzungsverh. $\text{Ät}_2\text{NSMe} : \text{BH}_3$
51	12.70	9.34	0.78	3.38	1.00 : 1.00
52	6.31	4.94	0.00	1.75	1.00 : 1.01

Es bildete sich somit die Verbindung $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$, die sich jedoch bei RT, wie das Auftreten einer N-H-Frequenz im IR-Spektrum (siehe Kap. X) zeigt, nach



zum N-Diäthyl-B-methylmercapto-borazan umlagert, einer unterhalb 0° schön kristalline, weissen Substanz, die bei RT im HV nicht mehr destillabel ist; Smp. 1° . Sie hat bei 30° eine ungefähre Tension von 1 Torr. Da bei leichter Temperaturerhöhung eine Dissoziation nach



eintritt, war eine Bestimmung der Dampfdruckkurve nicht möglich.

Ergebnis: Diboran reagiert bei -20° mit Diäthylamino-methyl-sulfan unter Bildung eines Adduktes $\text{Ät}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$, das sich jedoch bereits bei RT zum N-Diäthyl-B-methylmercapto-borazan $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ nach Gl. (196) umlagert.

Letzteres ist eine farblose, im HV bei RT nicht bewegliche Verbindung, Smp. 1° , die unterhalb 0° zu schönen weissen Kristallen erstarrt.

Versuch 53: Thermische Zersetzung von $\ddot{A}t_2NH \cdot BH_2SMe$

Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden 1.5862 g = 11.92 mMol $\ddot{A}t_2NH \cdot BH_2SMe$ auf 200° erhitzt. Dabei war keine äusserlich erkennbare Veränderung im Einschlussrohr festzustellen; das Produkt hatte immer noch einen Smp. von 1° . Deshalb wurde dann noch 12 Stunden auf 280° erhitzt und dann das Einschlussrohr an der HV-Apparatur geöffnet. Es hatten sich 10.19 mMol H_2 gebildet, das Reaktionsgemisch konnte jetzt fast vollständig in eine Falle eindestilliert werden, aus der es fraktioniert kondensiert wurde (Ausgangsbad: 10° , Vorlage I: 0° , II: -122° , III: -183°). In I sammelten sich 0.0719 g = 0.43 mMol N-Diäthylborazen (dimer) an; Smp.: gef. 45° , Lit.: 46° ¹¹²). Bestimmung des Molekulargewichtes (kryoskopisch in Benzol):

Einwaage: Substanz 42.7 mg, Benzol 21.900 g; $\Delta t = 0.058^{\circ}$.

Molekulargewicht: gef. 171.3, ber. 169.14.

In II befand sich das Hauptprodukt der Reaktion, 1.2777 g = 9.75 mMol Diäthylamino-methylmercapto-boran $\ddot{A}t_2NBHSMc$. Dieses neue Boranderivat ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit; 0° -Tension 3 Torr, Smp. -122° .

Bestimmung des Molekulargewichtes (kryoskopisch in Benzol):

Einwaage: Substanz 96.5 mg, Benzol 21.965 g; $\Delta t = 0.168^{\circ}$.

Molekulargewicht: gef. 133.5, ber. 131.06.

Analysenergebnisse

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\ddot{A}t_2NBHSMc$ % gef.	% ber.
N	214.4	1.63 ml 1n H_2SO_4	0.7603	1.00	10.65	10.69
B	214.4	16.31 ml 0.1n NaOH	0.7607	1.00	8.23	8.25
H ⁺	214.4	1.65 mMol H_2	0.7696	1.01	0.78	0.77

(Zur Analyse wurde die Substanz in einen Einschlussrohr mit 1n H_2SO_4 innerhalb von 10 Stunden bei 125° zersetzt).

Von der Verbindung $\ddot{A}t_2NBHSMc$ wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (s. Kap. X), das deutlich zeigt, dass keine N-H-Bindung mehr vorliegt, und dass die BH_2 -Gruppe in eine BH-Gruppe übergegangen ist.

Ergebnis: Die Verbindung $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$ spaltet bei 280°H_2 nach



ab und geht in das Diäthylamino-methylmercapto-boran $\text{Ät}_2\text{NBHSMe}$ über. Diese bisher nicht bekannte Verbindung ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit; 0° -Tension 3 Torr, Smp. -122° . Die Verbindung wurde mit einer Ausbeute von 81,8% erhalten.

Versuche 54-55: Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ohne Lösungsmittel

Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurde das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in möglichst dünner Schicht einkondensiert und nach Zugabe des Diborans langsam auf RT aufgetaut. Dabei verflüssigte sich ein Teil der Festsubstanz. Nach einer Reaktionsdauer von 6 Stunden wurde das Gemisch wieder eingefroren, der entstandene Wasserstoff abgetöplert und dann die flüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation gereinigt (Ausgangsbad: -183° bis RT, Vorlage I: -42° , II: -92° , III: -145° , IV: -183°). In I befand sich eine kleine Menge Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (gef.: Smp. -58° , 0° -Tension 9 Torr; Lit.: Smp. -57.5° , 0° -Tension 8 Torr¹¹⁰), in II Dimethylaminodiboran $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ (gef.: Smp. -53° , 0° -Tension 103 Torr; Lit.: Smp. -54° , 0° -Tension 103 Torr¹¹¹). III war leer geblieben, in IV befand sich reines Diboran. Im Reaktionsgefäß verblieb ein gelber, zähflüssiger und fester, uneinheitlicher Rückstand, aus dem kein definiertes Produkt zu isolieren war.

Vers.	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ mmol eingesetzt	$(\text{BH}_3)_2$ mmol	$(\text{BH}_3)_2$ mmol verbr.	H_2 mmol	$\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ mmol gebildet	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ mmol gebildet
54	4.15	7.03	5.17	1.25	2.98	0.24
55	8.91	9.12	7.94	1.05	3.17	0.11

Umsetzungsverhältnis $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} : \text{BH}_3$

Versuch 54	1.00 : 2.48
Versuch 55	1.00 : 1.78.

Ergebnis: Diboran setzt sich mit Bis(dimethylamino)-sulfan bei RT ohne Lösungsmittel nicht im ganzzahligen Verhältnis um. Obgleich die primäre Bildung eines Mono- oder Di- BH_3 -Adduktes aus diesen Versuchen nicht ausgeschlossen werden kann, ersieht man an den auftretenden Reaktionsprodukten (H_2 , $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$), dass ein Addukt unter diesen Bedingungen instabil ist, und dass die Spaltung der S-N-Bindung bereits eingetreten ist.

Versuche 56-58: Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Äther

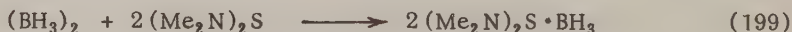
Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden $(\text{BH}_3)_2$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und Äther zusammenkondensiert. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches auf -25° schied sich ein weisses Festprodukt an. Nach einer Reaktionsdauer von 2-6 Stunden wurde das Gemisch fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -183° bis RT, Vorlage I: -60° , II: -145° , III: -183°). Falle I blieb leer, in II hatte sich Äther, in III reines Diboran angesammelt. Auch durch mehrfaches Fraktionieren des Äthers konnte dieser nicht diboranfrei erhalten werden; stets blieben kleine Mengen von Diboran (0,20-0,50 mMol) in Äther gelöst. Das Reaktionsprodukt, ein weisser, nichtflüchtiger Feststoff verblieb im Reaktionsgefäss. Da bei den Umsetzungen auch kein Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, ergibt sich aus der Stoffbilanz, dass sich das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ gebildet hatte.

Vers.	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ mMol eingesetzt	$(\text{BH}_3)_2$	Rk.- Zeit	$(\text{BH}_3)_2$ mMol verbr.	Umsetzungsverh. $(\text{Me}_2\text{N})_2 : \text{BH}_3$
56	9,63	9,49	2 ^h	5,28	1,00 : 1,07
57	8,97	6,84	6 ^h	4,75	1,00 : 1,08
58	10,26	5,34	6 ^h	5,16	1,00 : 1,01

Der etwas zu hohe BH_3 -Wert bei den Versuchen 56-57 rührt daher, dass die im Äther verbliebenen kleinen Mengen Diboran, die durch Fraktionierung nicht mehr abgetrennt werden konnten, nicht berücksichtigt wurden.

Das Addukt ist eine weisse, intensiv nach Pilzen riechende Substanz, die bei RT über längere Zeit nicht beständig ist und bei 64° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist in Äther mässig, in Benzol jedoch wenig löslich und wird von Methanol unter H_2 -Entwicklung zersetzt. Das IR-Spektrum zeigt deutlich, dass eine BH_3 -Verbindung vorliegt (Lage der BH -Frequenzen, Fehlen einer N-H -Bande).

Ergebnis: Diboran reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in Äther bei -25° quantitativ nach



unter Bildung eines Mono- BH_3 -Adduktes, einer weissen, nach Pilzen riechenden Festsubstanz, die bei RT nicht stabil ist und bei 64° unter Zersetzung schmilzt.

Versuch 59: Präparative Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr versehen war, wurden 20 g = 166 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in 130 ml Äther gelöst und unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren gasförmiges Diboran in die auf -10° gekühlte Lösung

eingeleitet. Bereits nach kurzer Zeit begann sich das im kalten Äther fast unlösliche Addukt in schönen weissen Kristallen abzuscheiden. Sobald in der Lösung ein Diboranüberschuss vorhanden war, wurde das Einleiten von Diboran unterbrochen und das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde weitergerührt. Der Äther wurde dann mit dem überschüssigen Diboran bei -10° abgezogen und das zurückbleibende Addukt bei 0° im HV mehrere Stunden lang getrocknet. Dabei destillierte eine kleine Menge Äther ab. Ausbeute: 21.8 g = 97.7% d.Th. an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$. Zur Aufbewahrung wurde das Addukt in Glasampullen unter HV eingeschmolzen und auf -20° gekühlt.

Ergebnis: Die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ lässt sich ohne weiteres in grösserer Menge durch Umsetzung von Diboran mit Bis-(dimethylamino)-sulfan in Äther unter Normaldruck herstellen.

Versuch 60: Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ mit Me_3N

Durchführung: 0.0775 g = 0.58 mMol Addukt wurden mit 7.91 mMol Me_3N in einer Falle der HV-Apparatur einkondensiert und über Nacht bei RT zur Reaktion gebracht. Dabei war jedoch keine Umsetzung eingetreten. Nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 40° traten schöne, weisse sublimierbare Kristalle auf. Das überschüssige Me_3N wurde abdestilliert, es waren 7.35 mMol, d.h. es hatten 0.56 mMol abreagiert. Aus dem Destillationsrückstand konnte ein Teil der weissen Kristalle rein isoliert werden, es handelte sich um N-Trimethylborazan; Smp.: gef. 91° , Lit.: 94° . Qualitative Analyse: N+, B+, H^+ , S-.

Ergebnis: Mit Trimethylamin lässt sich die BH_3 -Gruppe der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ nach



wieder abspalten. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass es sich hier um ein echtes BH_3 -Addukt handelt. Gleichzeitig ersieht man, dass das Me_3N gegenüber BH_3 basischer als die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ ist.

Versuch 61: Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ im HV

Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden 1.2023 g = 8.79 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ langsam innerhalb von 3 Stunden bis auf 70° erwärmt, wobei sich die Substanz verflüssigte und sich, wie man aus der Zunahme des Druckes ersah, leichter flüchtige Produkte bildeten. Nach Entfernung des gebildeten Wasserstoffes (0.18 mMol) wurden die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -120° bis RT, Vorlage I: -32° , II: -54° , III: -100°). In III befanden sich 0.0210 g = 0.47 mMol Dimethylamin (0° -Tension: gef. 567 Torr; Lit.: 565 Torr), in II waren 0.0718 g = 0.72 mMol Bis(dimethylamino)-

boran, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (gef.: Smp. -56° , 0° -Tension 9 Torr). In I hatten sich 0.3252 g = 2.70 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ einkondensiert (gef.: 0° -Tension 3 Torr; Smp. 19° ; Lit.: 0° -Tension 2.8 Torr (ber.), Smp. 20° ¹²). Aus dem Destillationsrückstand konnte bei 40° - 50° im Ölpumpenvakuum eine ölige, nach einiger Zeit erstarrende Flüssigkeit abdestilliert werden, die sich auf Grund der Analyse als unreines $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ erwies:

Qualitative Analyse: N+, B+, H^+ , S+.

Quantitative Analyse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ % gef.	% ber.
N	102.8	15.25 ml 0.1n HCl	1.483	1.00	20.78	20.90
B	102.8	9.04 ml 0.1n NaOH	0.8794	0.59	9.52	8.07
H^+	62.3	1.09 mMol H_2	1.750	1.18	1.76	1.50

Nach der Destillation verblieb eine zähe, braune Masse als nichtflüchtiger Rückstand.

Ergebnis: Bei der thermischen Zersetzung der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ bei 70° bildet sich eine Reihe von Produkten, von denen folgende isoliert werden konnten: Wasserstoff, Dimethylamin, Bis(dimethylamin)-boran, Bis(dimethylamino)-sulfan und das bisher noch nicht bekannte Borazan $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$.

Versuch 62: Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ bei RT

Durchführung: Als eine grössere Menge des Adduktes (etwa 140 mMol), die sich in einem Schliffkolben befand, über Nacht am HV bei RT getrocknet wurde (Abziehen der Ätherreste), hatte eine wahrscheinlich sehr heftige Reaktion unter Verflüssigung des Kolbeninhaltes und Bildung von grösseren Mengen an Dimethylamin stattgefunden. Ein grosser Teil des Dimethylamins war dabei durch den Schliff entwichen. Das Reaktionsgemisch wurde eingefroren, HV angelegt und durch langsames Auftauen die leichtflüchtigen Stoffe fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -100° bis RT, Vorlage I: -23° , II: -45° , III: -120°).

Dabei kondensierte in III reines Dimethylamin (0° -Tension: gef. 568 Torr, Lit.: 565 Torr), in II Bis(dimethylamino)-boran (gef.: 0° -Tension 8 Torr, Smp. -54° ; Bestimmung des Molekulargewichtes nach Dumas: p = 25.2 Torr, v = 300 ml, t = 23.1° , g = 41.3 mg; Molekulargewicht: gef. 101.0, ber. 100.00).

Als Rückstand verblieb eine gelbe Flüssigkeit, die mit Hilfe einer Mikro-Destillationsapparatur im Ölpumpenvakuum fraktioniert wurde. Von den 3 erhaltenen Fraktionen bestand die erste aus unreinem $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ (Sdp. $40^\circ\text{--}49^\circ$, ölige leicht erstarrende Flüssigkeit), die zweite aus einem nicht trennbaren Substanzgemisch (Sdp. $50^\circ\text{--}70^\circ$) und Fraktion III aus einem bei 90° konstant siedenden, gelben Öl, das sich als Bis(dimethylamino)-trisulfan erwies [†]);

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$	(184,35)	Ber.	% C	26,06	H	6,56	S	52,18
		Gef.	% C	25,97	H	6,68	S	52,12.

Bei dieser Destillation trat bereits ab etwa 50° Zersetzung unter Bildung von Dimethylamin und öligen Produkten ein.

Ergebnis: Das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ zersetzt sich bereits bei RT. Aus dem Reaktionsgemisch konnten folgende Verbindungen abgetrennt werden: Me_2NH , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$. Weitere definierte Produkte konnten nicht erhalten werden.

Versuche 63-64: Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ bei 120° im Einschlussrohr

Durchführung: Reines Addukt wurde unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in ein Einschlussrohr gefüllt und nach Abschmelzen unter HV 1 Tag auf 120° erhitzt. Dabei bildeten sich zwei flüssige Schichten: eine gelbe zähflüssige und eine gelbliche, leichter bewegliche Schicht. Nach Abtöplern des Reaktionswasserstoffs konnten keinerlei leichtflüchtige Verbindungen erhalten werden. Aus den beiden flüssigen Phasen, die im HV auch bei erhöhter Temperatur nicht flüchtig waren, gelang es weder durch Destillation, noch durch Lösungsversuche irgend ein definiertes Produkt zu fassen. Die Beschaffenheit der beiden Reaktionsprodukte (ölig bis zähflüssig, keine Kristallisation durch Kühlung oder langes Stehen bei RT zu erreichen) lässt auf Polymerprodukte schliessen.

Versuch	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ mMol einges.	H_2 mMol entstanden
63	23,30	5,80
64	56,12	17,72 .

Ergebnis: Zersetzt man das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ bei 120° im Einschlussrohr, so entsteht Wasserstoff, jedoch keine im HV leichtflüchtigen Produkte.

[†]) Lit.: Sdp. $42^\circ/0,001 \text{ Torr}^{113}$; dieses Produkt konnte nur bei dieser thermischen Zersetzung erhalten werden.

Das Reaktionsprodukt hatte den Charakter polymerer Verbindungen; eine definierte Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Versuch 65: Thermische Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ unter Normaldruck bei $70^\circ\text{--}90^\circ$

Durchführung: In einigen Vorversuchen wurde ermittelt, dass die thermische Zersetzung des Adduktes am besten unter Normaldruck durchgeführt wird. Dazu wurde unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einen 50 ml Zweihalskolben 80-90 mmol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ eingefüllt und der Kolben an einen 50 cm langen Luftkühler befestigt, an dem sich, über Schliffverbindungen angeschlossen, zwei U-förmige Ausfrierfallen (mit Trockenrohr) befanden. Nachdem die Luft durch gut getrockneten Stickstoff verdrängt worden war, wurden die zwei Fallen mit Trockeneis bzw. fl. Luft gekühlt und der Kolben mit dem Addukt mit Hilfe eines Ölbad langsam aufgeheizt. Das Addukt schmolz bei 64° ; bei einem ersten Versuch wurde nun rasch weiter aufgeheizt, wobei bei etwa 95° eine so heftige Reaktion einsetzte, dass sie die Apparatur auseinanderriss. Deshalb erwies es sich als notwendig, bei weiteren Versuchen nach Verflüssigung des Adduktes nur ganz langsam weiter zu erwärmen.

Etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, nachdem sich das Addukt bei 65° verflüssigt hatte, wurde die Temperatur weiter gesteigert. Nachdem innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde 74° erreicht waren, setzte unter starkem Aufschäumen und Emporschleudern weisser Festsubstanz eine sehr heftige Reaktion ein, wobei leichtflüchtige Produkte in den beiden U-Fallen einkondensierten. Nach Abklingen der Reaktion wurde bis etwa 90° aufgeheizt und dann das Reaktionsgemisch auf RT gekühlt. Mittels Ölpumpenvakuum wurden die leichter flüchtigen Stoffe in die Ausfrierfallen gezogen und von dort in der HV-Apparatur fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -183° bis RT, Vorlage I: -41° , II: -63° , III: -120°). In I befand sich reines Bis(dimethylamino)-sulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, das auf Grund des Dampfdrucks (0° -Tension: gef. 3.1 Torr, Lit.: 2.8 Torr), sowie des IR-Spektrums (Vergleich mit dem IR-Spektrum der reinen Verbindung) identifiziert wurde. In II befand sich Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (gef.: Smp. -57° , 0° -Tension 10 Torr; Bestimmung des Molekulargewichtes nach Dumas: $p = 27.7$ Torr, $v = 693.8$ ml, $t = 21.6^\circ$, $g = 105.1$ mg; Molekulargewicht: gef. 100.5, ber. 100.00). Fraktion III war reines Dimethylamin (0° -Tension: gef. 566 Torr, Lit.: 565 Torr). Im Zweihalskolben verblieben schwere flüchtige Substanzen, die mit Hilfe einer Mikro-Apparatur im Ölpumpenvakuum destilliert wurden. Obwohl bei dieser Destillation bereits bei etwa 50° Zersetzung unter Bildung von Dimethylamin und öligen bis festen, braunen Produkten eintritt, gelang es doch, nach zweimaliger Wiederholung, ein bei $47^\circ\text{--}49^\circ$ übergehendes, farbloses Öl zu erhalten, das bereits im Kühler erstarrte; Smp. 28° . Es handelte sich um das bisher nicht bekannte Borazan $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$, dessen IR-Spektrum aufgenommen wurde.

Weitere Produkte konnten auch hier nicht isoliert werden.

Analysenergebnisse

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Umsetzungs- verhältnis	Me ₂ NSBH ₂ • HNMe ₂ % gef.	% ber.
B	118.5	8.64 ml 0.1n NaOH	0.729	1.00	7.89	8.07
H ⁺	113.5	1.74 mMol H ₂	1.533	2.10	1.56	1.50
N	70.3	10.21 ml 0.1n HCl	1.452	1.99	20.34	20.90
S	82.4	6.11 ml 0.1n BaCl ₂	0.742	1.02	23.78	23.92
C	Verbrennungsanalyse				35.56	35.83
H					11.69	11.28

Diese Art der thermischen Zersetzung des Adduktes (Me₂N)₂S • BH₃ wurde mit jeweils 60-70 mMol mehrfach wiederholt. Eine Reaktion wurde im Wasserstrahlvakuum durchgeführt, bei anderen das Reaktionsgemisch bis auf 130° erhitzt. Es konnten jedoch immer nur die oben beschriebenen Verbindungen isoliert werden. Dabei gelang es niemals, diese Produkte quantitativ zu erfassen, da sie zunächst sehr verunreinigt waren und bei der meist mehrfach wiederholten Fraktionierung Substanzverluste durch Zwischenfraktionen eintraten.

Ergebnis: Als beste, experimentell durchführbare Methode der thermischen Zersetzung von (Me₂N)₂S • BH₃ erwies sich die Zersetzung unter Normaldruck. Als Reaktionsprodukte konnten isoliert werden: Dimethylamin Me₂NH, Bis(dimethylamino)-boran (Me₂N)₂BH, Bis(dimethylamino)-sulfan (Me₂N)₂S und das neue Borazan Me₂NSBH₂ • HNMe₂.

Versuche 66-67: Reaktion von (BH₃)₂ mit (Me₂N)₂SO

Durchführung: In einem Mikro-Kolben wurde (Me₂N)₂SO in Äther gelöst und unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit Diboran unter Rühren in die auf -10° gekühlte Lösung eingeleitet. Nachdem kein Diboran mehr aufgenommen wurde, die Umsetzung also beendet war, wurde die Diboranzufuhr unterbrochen und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde weitergerührt. Es hatte sich ein gelbliches Festprodukt abgeschieden, das nach Abziehen des Äthers bei -30° im HV bei -5° einige Stunden getrocknet wurde. Das Arbeiten unterhalb 0° war deshalb notwendig, da ein Vorversuch ergab, dass das Reaktionsprodukt bereits bei RT

heftig explodiert. Die Gewichtszunahme (= BH_3 -Aufnahme) wurde durch Zurückwiegen ermittelt. Selbstverständlich wurde nach Abziehen des Äthers im HV darauf geachtet, ob Ausgangsverbindung noch abdestilliert. Dies war jedoch nicht der Fall. Auf Grund der Gewichtszunahme ist ersichtlich, dass sich das Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot \text{BH}_3$ gebildet hatte.

Versuch	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ mMol einges.	Gewichtszunahme mMol BH_3	Umsetzungsverhältnis $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO} : \text{BH}_3$
66	40.0	0.589 g = 42.6 mMol	1.00 : 1.06
67	23.4	0.331 g = 23.9 mMol	1.00 : 1.02

Das Addukt ist eine gelbliche, feinkristalline, nur unterhalb 0° stabile Verbindung, die beim Auftauen auf RT sich unter heftiger Explosion zersetzt. Deshalb war die Aufnahme eines IR-Spektrums nicht möglich.

Ergebnis: Diboran setzt sich bei -10° in Äther mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ nach



zu dem nur unterhalb 0° beständigen Addukt um, das bei RT heftigst explodiert.

Versuch 68: Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

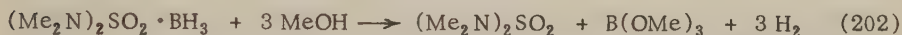
Durchführung: 2.70 g = 17.7 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ wurden mit $(\text{BH}_3)_2$ in Äther analog den beiden vorhergehenden Versuchen umgesetzt. Da das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ bei 0° nur mässig in Äther löslich ist, dauerte die Diboranaufnahme etwas länger als bei den anderen Umsetzungen. Dabei bildete sich ein weisses Festprodukt, das jedoch mit Ausgangssubstanz vermengt war. Deshalb wurde nach Beendigung der Diboranaufnahme noch 1 Stunde das Reaktionsgemisch kräftig durchgerührt und dann erst die Diboranzufuhr unterbrochen. Nach Abziehen des Äthers wurde das weisse Festprodukt $\frac{1}{2}$ Stunde im HV bei RT getrocknet. Wie sich herausstellte, gibt die erhaltene Substanz bereits bei RT das Diboran wieder kontinuierlich ab; es gelang nicht ein definiertes Addukt herzustellen.

Gewichtszunahme in g = mMol BH_3	Trocknungszeit im HV bei RT	Umsetzungsverhältnis $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 : \text{BH}_3$
0.34 g = 24.6 mMol	nach Entf.d.Äthers	1.00 : 1.39 ⁺)
0.21 g = 15.2 mMol	nach $\frac{1}{2}$ h	1.00 : 0.86 ⁺⁺)
0.13 g = 9.4 mMol	nach 1.5 ^h	1.00 : 0.53
0.08 g = 5.8 mMol	nach 3 ^h	1.00 : 0.33

⁺) Das Produkt war noch ätherhaltig.

⁺⁺) Die weitere Abspaltung lieferte nur reines Diboran.

Nachdem das Produkt dem HV entnommen wurde, roch es deutlich nach freiem Diboran, das BH_3 ist also nur sehr locker an das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ gebunden. Eine sichere Entscheidung, ob das BH_3 am Stickstoff- oder am Sauerstoffatom gebunden ist, erlaubt das IR-Spektrum nicht, da keine charakteristischen Banden dafür vorliegen; es spricht jedoch eher für eine B-O- als eine B-N-Bindung. Auch die Einwirkung von Methanol auf ein Produkt der formalen Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2 \cdot 1.05 \text{ BH}_3$, die nach



verläuft (eine Probe dieses Produktes von 0.1890 g = 1.13 mMol ergab bei der Zersetzung mit Methanol 0.1718 g = 1.13 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$), zeigt, dass die BH_3 -Gruppe sehr leicht abspaltbar ist.

Ergebnis: Durch Reaktion von Diboran mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ in Äther gelingt es nicht, ein definiertes Addukt zu fassen, da das Diboran nur sehr locker gebunden ist und leicht wieder abgegeben wird.

8. Reaktion weiterer elektrophiler Reagenzien mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

a) Reaktion von Chlorwasserstoff mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Versuch 69: Reaktion von HCl mit Me_2NSMe

Durchführung: In einer Falle der HV-Apparatur wurden 0.9115 g = 10.00 mMol Me_2NSMe mit 29.78 mMol HCl zusammenkondensiert und durch langsames Auftauen bis auf -15° zur Umsetzung gebracht. Dabei hatte sich das Reaktionsgemisch gelb-rot gefärbt, und ein weisses Festprodukt ($\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$) war entstanden. Nach Abfraktionierung des überschüssigen HCl konnten 0.7104 g einer gelbroten Flüssigkeit isoliert werden, die, wie die Analyse zeigte, Methyl-chlor-sulfan MeSCl (8.60 mMol = 86% d.Th.) war.

Analysenergebnisse:

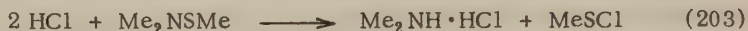
Qualitative Analyse: Cl+, S+, N-.

Quantitative Analyse:

Element	Einwaage mg	Messwert	MeSCl	
			% gef.	% ber.
Cl	162.5	6.48 ml 0.1n AgNO_3	43.10	42.95

In der Falle verblieben 0.7902 g = 9.71 mMol $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (= 97.1%) als nicht-flüchtige Verbindung (Smp. 171°).

Ergebnis: Dimethylamino-methyl-sulfan wird von Chlorwasserstoff quantitativ nach



gespalten.

Versuch 70: Reaktion von HCl mit $\text{Ät}_2\text{NSMe}$

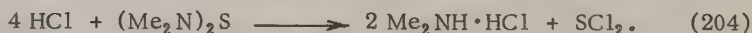
Durchführung: In eine Lösung von 5.01 g = 42.0 mMol $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ in 50 ml Äther wurde unter Kühlung (-5°) und Rühren gut getrockneter Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei setzte sofort eine Reaktion unter Abscheidung von $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ und Auftreten der für MeSCl charakteristischen gelb-roten Farbe ein. Das ausgefallene Diäthylamin-hydrochlorid wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, im HV getrocknet und ausgewogen; es waren 4.08 g = 37.3 mMol $\text{Ät}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ vom Smp. 222° (= 88.7% d.Th.). Aus der ätherischen Lösung konnten 2.92 g = 35.3 mMol MeSCl (=84.1%) erhalten werden.

Ergebnis: Diäthylamino-methyl-sulfan $\text{Ät}_2\text{NSMe}$ wird von Chlorwasserstoff wie die Dimethylamino-Verbindung an der S-N-Bindung gespalten.

Versuch 71: Reaktion von HCl (im Überschuss) mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$.

Durchführung: In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 7.21 g = 60.0 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ in 100 ml Äther gelöst und unter Ausschluss von Feuchtigkeit trockener Chlorwasserstoff unter Rühren in die auf -5° gekühlte Lösung eingeleitet. Dabei setzte sofort eine Reaktion unter Abscheidung weisser Kristalle ein. Nach halbstündiger Reaktionsdauer wurde das gebildete Festprodukt mit Hilfe des Vakuumfiltriergerätes von der ätherischen Lösung abgetrennt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet; es waren 9.31 g = 120.0 mMol $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (= 100% d.Th.), Smp. 169° (Lit.; Smp. 170°). Aus der ätherischen Lösung konnte nach Abziehen des Äthers (dabei geht das SCl_2 mit über) eine kleine Menge reines SCl_2 vom Sdp. 59° isoliert werden.

Ergebnis: Chlorwasserstoff (im Überschuss) reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ bei -5° in Äther nach:



Versuch 72: Reaktion von HCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im Molverhältnis 2 : 1;
Darstellung von Me_2NSCl

Durchführung: 22,26 g = 185,0 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ wurden in 60 ml Äther gelöst und auf 0° gekühlt. Dann wurden unter Rühren 96,5 ml einer 3,84molaren, ätherischen HCl-Lösung (= 370,0 mMol HCl) langsam zugetropft. Es schied sich sofort wieder Dimethylamin-hydrochlorid aus, und die Lösung nahm eine gelbe Farbe an. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 71. Es wurden 14,85 g = 182,0 mMol $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (= 98,4% d.Th.) isoliert. Aus der ätherischen Lösung konnten 14,79 g = 132,5 mMol (= 71,7% d.Th.) reines Me_2NSCl mit dem Sdp. 46°/25 Torr abfraktioniert werden.

Ergebnis: Setzt man Chlorwasserstoff mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ im Molverhältnis 2 : 1 um, so wird nur eine der beiden S-N-Bindungen gespalten:

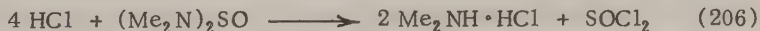


Das Dimethylamino-chlor-sulfan Me_2NSCl entstand in einer Ausbeute von 71,7%. Die Reaktion kann also zur Darstellung dieser Verbindung benutzt werden.

Versuch 73: Reaktion von HCl (im Überschuss) mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$.

Durchführung: 5,24 g = 40,0 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ wurden in 30 ml Benzol gelöst und bei RT unter Rühren Chlorwasserstoff eingeleitet. Unter Erwärmung und Abscheidung von weissen Kristallen setzte die Umsetzung sofort ein. Nach einer Reaktionsdauer von 1 Stunde hatten sich zwei flüssige Phasen gebildet. Die obere Schicht wurde vorsichtig abpipettiert und bei Normaldruck destilliert; sie ging einheitlich bei 79° über und bestand aus Benzol (Sdp. 79°) und SOCl_2 (Sdp. 80°). Aus der unteren Schicht kristallisierte, nach Abziehen kleiner Mengen Benzols, reines Dimethylamin-hydrochlorid aus, das im HV getrocknet wurde; es waren 6,03 g = 74,0 mMol (= 92,5% d.Th.).

Ergebnis: Chlorwasserstoff (im Überschuss) reagiert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ nach



unter Spaltung beider S-N-Bindungen. Das Auftreten eines Tetramethyl-thionylamid-HCl-Adduktes als Zwischenstufe konnte weder bei diesem Versuch, noch bei einem bei -70° durchgeführten Vorversuch beobachtet werden.

Versuch 74: Reaktion von HCl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ im Molverhältnis 2 : 1

Durchführung: Wie bei Versuch 72.

Ansatz: 11.37 g = 83.5 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ in 100 ml Äther
43.5 ml 3.84molare äther. HCl-Lösung = 167 mMol HCl.

Reaktionsprodukte:

6.19 g = 79.5 mMol $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (= 95.2% d.Th.)
10.31 g = 80.8 mMol Me_2NSOCl (= 96.8% d.Th.)

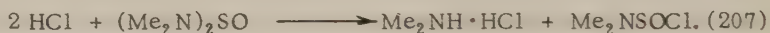
Sdp. $41^\circ\text{--}43^\circ$ /Ölp.

Cl-Analyse der Verbindung Me_2NSOCl :

Einwaage: 103.8 mg, Verbrauch 0.1n AgNO_3 : 8.00 ml;

% Cl: gef. 27.33 ber. 27.77.

Ergebnis: Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ im Molverhältnis 2 : 1 verläuft nach:



Diese Reaktion kann zur Darstellung der Verbindung Me_2NSOCl herangezogen werden.

b) Reaktion von Methyljodid mit Dimethylamino-Schwefel-Verbindungen

Versuche 75-77: Reaktion von MeJ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$
und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$

Durchführung: Es wurde jeweils 1 Mol der S-N-Verbindungen in Äther gelöst, mit 2 Mol MeJ versetzt und bei RT gerührt. Dabei begannen sich bei den Umsetzungen mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ nach einigen Stunden rotbraune Öle und Kristalle abzuschcheiden, während bei der Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ keine Reaktion (auch nach Erhitzen auf 60°) eintrat. Aus den Ölen und den ätherischen Lösungen konnte keine definierte Verbindung isoliert werden. Aus den Festprodukten wurde durch Behandlung mit heissem Wasser und mehrmaligem Umkristallisieren reines Tetramethylammoniumjodid $\text{Me}_4\text{N}^+\text{J}^-$ erhalten. Da die zur Identifizierung dieser Substanz ausgeführte Stickstoffanalyse zu kleine Werte ergab, wurde durch Reaktion von Me_4NJ mit Brom in Äther bei RT das Addukt $\text{Me}_4\text{NJ} \cdot 2\text{Br}$ hergestellt. Es ist eine orange-rote, feinkristalline Verbindung, Smp. 190° (Lit.: Smp. 190°).

Versuch	Substanz mMol eingesetzt	MeJ	Rk.-Zeit	Me ₄ NJ mMol entstanden
75	44.2 (Me ₂ N) ₂ S	88.4	20 ^h	40.7
76	32.4 (Me ₂ N) ₂ SO	64.8	1 Tag	29.3
77	35.2 (Me ₂ N) ₂ SO ₂	70.4	5 Tage	0.0

Ergebnis: Die Verbindungen (Me₂N)₂S und (Me₂N)₂SO reagieren mit Methyljodid bei RT nach:



Die entstehenden S-J-Verbindungen sind jedoch nicht stabil und zerfallen unter Jodabscheidung zu uneinheitlichen rotbraunen Ölen, aus denen durch Destillation im HV und durch Lösungsversuche keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden konnten. Die S-N-Bindung im (Me₂N)₂SO₂ wird von Methyljodid, auch bei erhöhter Temperatur, nicht mehr gespalten.

c) Reaktion von Dichlor-sulfan mit Bis(dimethylamino)-sulfan;
Darstellung von Me₂NSCl

Versuch 78: Reaktion von SCl₂ mit (Me₂N)₂S

Durchführung: Zu einer Lösung von 10.36 g = 86.0 mMol (Me₂N)₂S in 50 ml Äther wurden bei RT unter kräftigem Rühren 8.86 g = 86.0 mMol frisch destilliertes SCl₂ (in 30 ml Äther) unter Feuchtigkeitsausschluss langsam zugetropft. Es tritt sofort eine Umsetzung unter leichter Erwärmung des Reaktionsgemisches ein. Nach Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck geht bei der Fraktionierung über eine kleine Kolonne reines Me₂NSCl über.

Sdp. 26°-28°/10 Torr (Lit.: Sdp. 33°/14 Torr). Ausbeute: 8.45 g = 75.7 mMol (= 88.0% d.Th.).

Ergebnis: SCl₂ komproportioniert mit (Me₂N)₂S bei RT nach:



Das Dimethylamino-chlor-sulfan entstand dabei in einer Ausbeute von 88% und in grosser Reinheit, so dass diese Umsetzung die beste Darstellungsmethode für diese Verbindung ist.

D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Schwefel und Schwefel-Verbindungen gegenüber Alkaliboraten studiert und die Reaktion von BX_3 -Verbindungen ($X = H, F, Me, Ph$) und der elektrophilen Reagenzien HCl , R_2BCl und MeJ mit Schwefelverbindungen SY (wobei Y noch freie Elektronenpaare besitzt) unter besonderer Berücksichtigung der Adduktbildung (Additionsrichtung) untersucht. Durch thermische Zersetzung der Addukte wurde die Spaltung der $S-N$ -Bindung studiert und eine Reihe neuer $B-S$ -Verbindungen gewonnen.

Schwefel setzt sich mit Lithiumboranat in Äther unter Spaltung des S_8 -Ringes und Bildung der neuen Verbindungen $Li(HSBH_3)$ und $Li(S_2B_3H_6)$ um. Durch Reaktion ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur gelang es nicht, reines Lithiummeta-thioborat, $LiBS_2$, zu erhalten, während mit Natrium- und Kaliumboranat auf diesem Wege die reinen Verbindungen $NaBS_2$ und KBS_2 hergestellt werden konnten.

Bei der Umsetzung von $LiBH_4$ mit S_2Cl_2 , $MeSCl$, Me_2NSCl , $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 konnte auf Grund der flüchtigen Reaktionsprodukte entschieden werden, ob die Reaktion bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorwiegend unter Kondensation oder unter Hydrierung verläuft.

Durch Borchlorid lässt sich der S_8 -Ring bei 280° nicht spalten, im Gegensatz zur Umsetzung mit Trimethylbor, bei der die Reaktionsprodukte CH_4 , H_2S und Me_2BSMe isoliert wurden.

BCl_3 bildet mit SCl_2 und SCl_4 keine Addukte, mit $MeSCl$ und Me_2S_2 die neuen Verbindungen $(MeSCl)_2 \cdot BCl_3$ und $Me_2S_2 \cdot BCl_3$. Mit den Dialkylaminomethyl-sulfanen R_2NSMe (es wurden die noch nicht bekannten Vertreter Me_2NSMe und Δ_2NSMe hergestellt) reagiert BCl_3 nicht unter Addition, sondern unter Spaltung der $S-N$ -Bindung, eine Reaktion, die auch mit $(Me_2N)_2S$ eintritt.

Mit Dialkylborchlorid konnten mit $(Me_2N)_2S$, $(Me_2N)_2SO$ ebenfalls keine Addukte gefasst werden, vielmehr wurde eine der beiden $S-N$ -Bindungen gespalten, so dass damit eine neue Methode zur Darstellung von Me_2NSCl und Me_2NSOCl vorliegt. $(Me_2N)_2SO_2$ wird von R_2BCl nicht gespalten.

Im Zusammenhang mit den eben beschriebenen Spaltungsreaktionen wurde untersucht, ob nicht auch andere BX_3 -Verbindungen gleichartig reagieren.

Im Gegensatz zu BCl_3 setzt sich BF_3 mit $(Me_2N)_2S$, $(Me_2N)_2SO$ und $(Me_2N)_2SO_2$ unter Adduktbildung um; es wurden folgende Verbindungen isoliert: $(Me_2N)_2S \cdot BF_3$, $(Me_2N)_2SO \cdot 1.5BF_3$ und $(Me_2N)_2SO_2 \cdot BF_3$. Das von A.B. BURG und H.W. WOODROW¹²⁾ beschriebene $(Me_2N)_2S \cdot 2BF_3$, das bis 160° stabil sein soll, liess sich nicht bestätigen. Die thermische Zersetzung der BF_3 -Verbindungen

konnte nicht aufgeklärt werden.

Bei Trimethyl- und Triphenylbor gelang es nicht, mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ Additionsverbindungen aus den Komponenten herzustellen. Auf geeignetem anderem Weg war es aber möglich, die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BPh}_3$ zu fassen. Dazu wurde die neue Verbindung $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$ mit NaBPh_4 umgesetzt.

Diboran reagiert mit Dialkylamino-methyl-sulfanen unter Adduktbildung; bereits bei RT erfolgt eine Umlagerung von $\text{R}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ zu den neuen Borazanen $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_2\text{SMe}$, die bei erhöhter Temperatur H_2 unter Bildung von Dialkylamino-methylmercapto-boran R_2NBHSMe abspalten. Mit den Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ wurden die Mono- BH_3 -Addukte hergestellt. Bei der kompliziert verlaufenden thermischen Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ konnte das neue Borazan $\text{Me}_2\text{NSBH}_2 \cdot \text{HNMe}_2$ isoliert werden.

Die Umsetzungen der Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ (I), $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}$ (II) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ (III) mit HCl und MeJ ergaben:

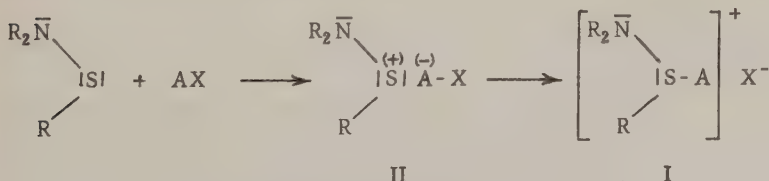
Mit HCl lassen sich bei I und II eine oder beide, bei III nur eine der S-N-Bindungen lösen (Darstellungsmethode für die Verbindungen Me_2NSCl , Me_2NSOCl und $\text{Me}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$).

Mit MeJ reagieren nur I und II unter Bildung von Me_4NJ und uneinheitlichen Produkten, die durch den Zerfall der primär entstehenden, instabilen S-J-Verbindungen herrühren.

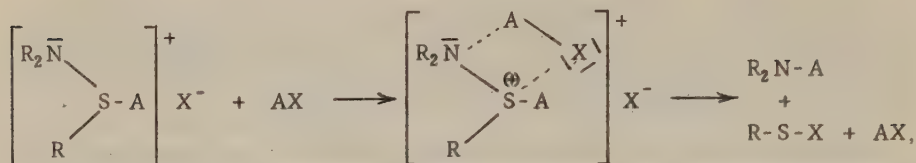
SCl_2 komproportioniert mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}$ zu Me_2NSCl .

Allgemein kann man die Spaltung der S-N-Bindung mit elektrophilen Reagenzien AX folgendermassen formulieren:

AX reagiert mit den Dimethylamino-Schwefelverbindungen zum Sulfoniumsalz I (oder quasi-Sulfoniumsalz II):

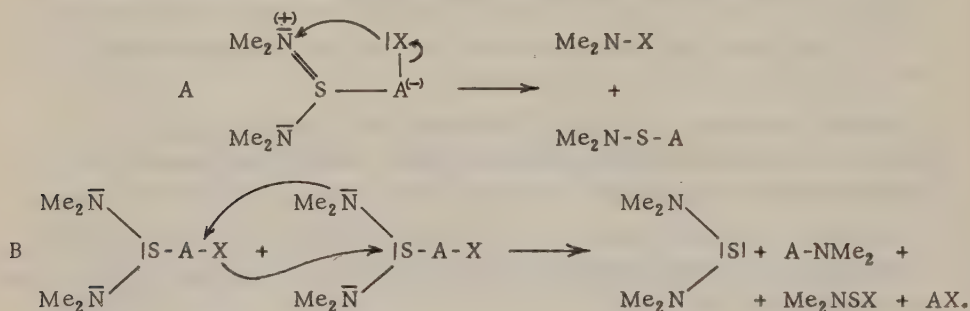


überschüssiges AX führt zur Spaltung der S-N-Bindung nach



so dass es hier auf Grund der Gesamtreaktionsgleichung so aussieht, als würde AX am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms angreifen.

Die Dimethylamino-sulfoniumsalze erwiesen sich als thermisch wenig stabil. Für ihren Zerfall muss man zwei Reaktionswege in Betracht ziehen:



Im Falle der BH_3 -Addukte $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Me}_2\text{NSMe} \cdot \text{BH}_3$ verläuft die thermische Zersetzung vorwiegend über Weg A.

E. Literaturübersicht

- 1) W.A.G. GRAHAM und F.G.A. STONE, J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 164 (1956).
- 2) T.D. COYLE, H.D. KAESZ und F.G.A. STONE, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2989 (1959).
- 3) A.B. BURG und R.I. WAGNER, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3307 (1954).
- 4) E. WIBERG und W. SÜTTERLIN, Z.anorg.allg.Chem. 202, 37 (1931).
- 5) A.F.O. GERMAN und H.S. BOOTH, J.Phys.Chem. 30, 369 (1926).
- 6) D.R. MARTIN, J.Amer.Chem.Soc. 67, 1088 (1945).
- 7) F. BROWN und P.L. ROBINSON, J.Chem.Soc. 1955, 3147.
- 8) F. SEEL und O. DETMER, Z.anorg.allg.Chem. 301, 113 (1959).
- 9) H.S. BOOTH und D.R. MARTIN, J.Amer.Chem.Soc. 64, 2198 (1942).
- 10) H.S. BOOTH und J.H. WALKUP, J.Amer.Chem.Soc. 65, 2334 (1943).
- 11) A.B. BURG und M.K. ROSS, J.Amer.Chem.Soc. 65, 1637 (1943).
- 12) A.B. BURG und H.W. WOODROW, J.Amer.Chem.Soc. 76, 219 (1954).
- 13) A. STOCK und M. BLIX, Ber. 34, 3039 (1901).
- 14) E. WIBERG und W. STURM, Angew.Chem. 67, 483 (1955).
- 15) H. NÖTH, unveröffentlicht.
- 16) J. GOUBEAU und H.W. WITTMER, Z.anorg.allg.Chem. 270, 16 (1952).
- 17) B.M. MICHAÏLOW und T.A. SCHTSCHEGOLEWA, Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, Abt.chem.Wiss. 1959, 1868 (Z. 1960, 102).
- 18) M.F. HAWTHORNE, J.Amer.Chem.Soc. 82, 748 (1960).
- 19) R.T. SANDERSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 230 (1957).
- 20) M. SCHMIDT und G. TALSKY, Ber. 90, 1673 (1957).
- 21) H. LUX und H. ANSLINGER (Dissert. H. ANSLINGER, Univ.München 1960).
- 22) E. WIBERG und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER (Diplomarbeit G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Univ. München 1958).
- 23) F. FÉHÉR, W. LAUE und J. KRAMER, Z.anorg.allg.Chem. 281, 151 (1955).
- 24) M. SCHMIDT und B. WIRWOLL, Z.anorg.allg.Chem. 303, 177, 184 (1960).
- 25) H.C. BROWN, H.I. SCHLESINGER und A.B. BURG, J.Amer.Chem.Soc. 61, 673 (1939).
- 26) G.J. BEICHL und J.E. GALLAGHER, Abstr. of papers 138th meeting Amer. Chem.Soc. 1960, N 47.
- 27) L. ROSENBLUM, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5016 (1955).
- 28) J. GOUBEAU und R. EPPLÉ, Ber. 90, 171 (1957).
- 29) M. SCHMIDT und R. WÄGERLE (Dissert. R. WÄGERLE, Univ. München 1960).
- 30) F. SEEL, Angew.Chem. 68, 789 (1956).
- 31) G.M. PHILIPS, J.C. HUNTER und L.E. SUTTON, J.Chem.Soc. 1945, 146.
- 32) M.F. LAPPERT, J.Chem.Soc. 1953, 2784.
- 33) C.M. BAX, A.R. KATRITZKY und L.E. SUTTON, J.Chem.Soc. 1958, 1258.
- 34) T.M. LOWRY und G. JESSOP, J.Chem.Soc. 1929, 1421.
- 35) W.L. GROENEVELD und A.P. ZUUR, Rec.trav.chim. 72, 617 (1953).

- 36) F.A.COTTON und J.W.GEORGE, J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 397 (1958).
- 37) N.KHARASCH, S.J.POTEMPA und H.L.WEHRMEISTER, Chem.Rev. 39,
269 (1946).
- 38) R.T.MAJOR und L.H.PETERSON, J.Amer.Chem.Soc. 78, 6181 (1956).
- 39) H.REINBOLD und E.MOTZKUS, Ber. 72b, 657 (1939).
- 40) H.BRINTZINGER, K.PFANNSTIEL, H.KODDEBUSCH und K.E.KLING,
Ber. 83, 87 (1950).
- 41) A.SCHÖBERL und A.WAGNER, Houben-Weyl, Meth.d.org.Chemie, Bd. 9,
G.Thieme Verlag Stuttgart 1955.
- 42) H.LECHER, Ber. 58, 409 (1925).
- 43) R.N.HASZELDINE und J.M.KIDD, J.Chem.Soc. 1955, 2901.
- 44) E.WIBERG und P.BUCHHEIT (Dissert. P.BUCHHEIT Univ. München 1942).
- 45) A.DORLARS, Houben-Weyl, Meth.d.org.Chemie, Bd. 11/II, G.Thieme-
Verlag Stuttgart 1958.
- 46) A.B.BURG und L.L.MARTIN, J.Amer.Chem.Soc. 65, 1635 (1943).
- 47) H.BÖHME und E.BOLL, Z.anorg.allg.Chem. 291, 160 (1957).
- 48) H.NÖTH, Z.f.Naturforschung 15b, 327 (1960).
- 49) A.B.BURG, J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 259 (1960).
- 50) A.B.BURG und P.J.SLOTA, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 82, 2145 (1960).
- 51) E.WIBERG und J.VETTER (Diplomarbeit J.VETTER, Univ. München 1960).
- 52) T.REETZ und B.KATLAFSKY, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5036 (1960).
- 53) W.GERRARD und M.F.LAPPERT und B.A.MOUNTFIELD, J.Chem.Soc. 1959,
380, 1529.
- 54) H.NÖTH und H.BAYER, Ber. 93, 928 (1960).
- 55) H.I.SCHLESINGER und A.B.BURG, J.Amer.Chem.Soc. 60, 290 (1938).
- 56) H.C.BROWN und R.M.ADAMS, J.Amer.Chem.Soc. 65, 2557 (1943).
- 57) H.J.EMELÉUS und S.N.NABI, J.Chem.Soc. 1960, 1103.
- 58) H.LECHER, Ber. 58, 417 (1925).
- 59) H.BEHREND, Ann. 222, 121 (1884).
- 60) M.SCHMIDT und I.LÖWE (Dissert. I.LÖWE, Univ. München 1961).
- 61) L.J.BELLAMY, UR-Spektrum und chemische Konstitution,
Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1960.
- 62) J.LECOMTE, Spektroskopie dans l'infrarouge, Handbuch d.Physik Bd. 24,
Springer-Verlag, Berlin 1958.
- 63) L.J.BELLAMY, W.GERRARD, M.F.LAPPERT und R.L.WILLIAMS,
J.Chem.Soc. 1958, 2412.
- 64) T.C.WADDINGTON und F.KLANBERG, J.Chem.Soc. 1960, 2339.
- 65) W.C.PRICE, R.D.B.FRASER, T.S.ROBINSON und H.C.LONGUET-HIGGINS,
Discussion Faraday Society 9, 131 (1950).
- 66) A.STOCK, Ber. 50, 989 (1917) und 53, 751 (1920).
- 67) A.STOCK, The Hydrides of Boron and Silicon, Appendix, Cornell
University Press, New York 1933.

- 68) R.T.SANDERSON, Vacuum manipulation of volatile compounds,
London 1948.
- 69) H.LUX, Anorganische Experimentierkunst, Barth-Verlag Leipzig 1959.
- 70) E.WIBERG und K.A.HERTWIG (Dissert. K.A.HERTWIG, Univ.München 1944).
- 71) E.WIBERG und G.MIKULASCHEK (Diplomarbeit G.MIKULASCHEK, Univ.
München 1960).
- 72) G.BECK, Deut.Z.ges.gericht.Med. 12, 1 (1928).
- 73) H.SCHÄFER und A.SIEVERTS, Z.analyt.Chem. 121, 173 (1940).
- 74) B.WURZSCHMITT, Chem.Zt. 74, 356 (1950).
- 75) B.WURZSCHMITT, Probleme der Elementaranalyse, neue Wege neue
Möglichkeiten, Festschrift C.WURSTER, BASF 1960.
- 76) D.L.HUNTER, L.L.PETTERSON und H.STEINBERG, Anal.chim.acta 21,
523 (1959).
- 77) E.SCHULEK und G.VASTAGH, Z.Analyt.Chem. 84, 167 (1931).
- 78) G.SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Die chemische
Analyse, Bd. 45, Enke-Verlag, Stuttgart 1957.
- 79) G.BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie,
Enke-Verlag, Stuttgart 1954.
- 80) E.S.BLAKE, J.Amer.Chem.Soc. 65, 1267 (1943).
- 81) A.MICHAELIS und K.LUXEMBOURG, Ber. 28, 165 (1890).
- 82) A.MICHAELIS, Ber. 28, 1016 (1895).
- 83) DBP Nr. 820001 (1951), Farbf.Bayer, W.LORENTZ und G.SCHRADER.
- 84) P.C.RAY und S.C.SEN GUPTA, Z.anorg.allg.Chem. 187, 33 (1930).
- 85) D.T.Mc ALLAN, T.V.CULLUM, R.A.DEAN und F.A.FIDLER,
J.Amer.Chem.Soc. 73, 3627 (1951).
- 86) I.B.DOUGLASS und B.SAID FARAH, J.Org.Chem. 24, 973 (1959).
- 87) H.I.SCHLESINGER und H.C.BROWN, US Pat.Nr. 2543511 (1951).
- 88) J.R.ELLIOT, E.M.BOLDEBUCK und G.F.ROEDEL, J.Amer.Chem.Soc. 74,
5047 (1952).
- 89) H.I.SCHLESINGER, H.C.BROWN et.al., J.Amer.Chem.Soc. 75, 195 (1953).
- 90) A.B.BURG, J.Amer.Chem.Soc. 74, 1340 (1952).
- 91) H.I.SCHLESINGER, H.C.BROWN et.al., J.Amer.Chem.Soc. 75, 199 (1953).
- 92) E.WIBERG und O.KLEJNOT (Diplomarbeit O.KLEJNOT, Univ. München 1953).
- 93) M.D.BANUS, R.W.BRAGDON und A.E.HINCKLEY, J.Amer.Chem.Soc. 76,
3848 (1954).
- 94) D.DOLLIMORE und L.H.LONG, J.Chem.Soc. 1953, 3906.
- 95) P.A.Mc CUSKER, G.F.HENNION und E.C.ASHBY, J.Amer.Chem.Soc. 79,
5192 (1957).
- 96) W.D.DAVIS, L.S.MASON und G.STEGEMAN, J.Amer.Chem.Soc. 71,
2775 (1949).
- 97) J.C.PERRINE und R.N.KELLER, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2775 (1949).
- 98) A.STOCK und F.ZEIDLER, Ber. 54, 531 (1921).

- 99) C. WEYGAND, *Org.chem.Experimentierkunst*, Barth-Verlag, Leipzig 1948.
- 100) M. PESTEMER, *Ang.Chem.* 63, 118 (1951).
- 101) J.A. RIDDICK und E.E. TOOPS, Jr., *Organic Solvents, Techniques of organic chemistry Vol. VII*, New York 1955.
- 102) H. STEINBERG und D.L. HUNTER, *Ind.Eng.Chem.* 49, 174 (1957).
- 103) J.R. ELLIOT, W.L. ROTH, G.F. ROEDEL und E.M. BOLDEBUCK,
J.Amer.Chem.Soc. 74, 5211 (1952).
- 104) E. WIBERG und K. SCHUSTER, *Z.anorg.allg.Chem.* 213, 89 (1933).
- 105) C.A. BROWN und R.C. OSTHOFF, *J.Amer.Chem.Soc.* 74, 2340 (1952).
- 106) H.S. BOOTH und D.R. MARTIN, *Boron Trifluoride and its Derivates*,
New York 1949.
- 107) J.W. BROWN, *J.Amer.Chem.Soc.* 74, 1219 (1952).
- 108) A.B. BURG und J. BANUS, *J.Amer.Chem.Soc.* 76, 3903 (1954).
- 109) E. WIBERG und A. BOLZ, *Z.anorg.allg.Chem.* 257, 131 (1948).
- 110) A.B. BURG und C.L. RANDOLPH, *J.Amer.Chem.Soc.* 73, 953 (1951).
- 111) A.B. BURG und C.L. RANDOLPH, *J.Amer.Chem.Soc.* 71, 3459 (1949).
- 112) E. WIBERG und H. BEYER (Dissert. H. BEYER, Univ. München 1960).
- 113) H. JENNE und M. BECKE-GOEHRING, *Ber.* 91, 1950 (1958).

Lebenslauf

Am 4. September 1931 wurde ich als Sohn des Zimmermeisters Karl Mikulaschek († 1951) und seiner Frau Erna, geb. Siersch († 1945) in Sternberg/Sudeten geboren. Nach dem Besuch von 4 Klassen Volksschule trat ich 1940 in die Oberrealschule meiner Heimatstadt ein, die ich bis zum Kriegsende besuchte. Von Mai 1945 bis März 1946 musste ich bei den Tschechen Zwangsarbeit leisten. Im April 1946 wurde ich nach Bayern ausgewiesen. Im gleichen Jahr trat ich in die 5. Klasse der Oberschule in Murnau ein, die 6. bis 8. Klasse absolvierte ich an der Oberrealschule Weilheim, wo ich im Juni 1950 den Reifevermerk erhielt. In der Zeit bis zum Beginn des Chemiestudiums an der Universität München im Wintersemester 1951 und in den Semesterferien arbeitete ich als Werkstudent. Bedingt durch den Arbeitsplatzmangel konnte ich erst im Mai 1955 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im September 1957 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ablegen. Anschliessend fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München meine Diplom- und Doktorarbeit an.

Ich bin seit 1958 verheiratet und habe zwei Kinder.

